

**DIE BESTIMMUNG KINETISCHER PARAMETER DER
METHANOLOXIDATION AN EINEM EISEN-
MOLYBDÄN-TITAN-OXIDKONTAKT IN EINEM
KREISLAUFREAKTOR**

von

Christian Jürgen Ernst

Erlangen, 1976

1977 № 114



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546220_0064

**DIE BESTIMMUNG KINETISCHER PARAMETER DER
METHANOLOXIDATION AN EINEM EISEN-
MOLYBDÄN-TITAN-OXIDKONTAKT IN EINEM
KREISLAUFREAKTOR**

**Dem Fachbereich Ingenieurwissenschaften
der Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Grades
D o k t o r - I n g e n i e u r**

**vorgelegt
von
Christian Jürgen Ernst**

Erlangen, 1976



Als Dissertation genehmigt vom
Fachbereich Ingenieurwissenschaften
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung: 11.10.76

Tag der Promotion: 16.12.76

Dekan: Prof. Dr. H.-J. Schneider

Berichterstatter: Prof. Dr. H. Hofmann

Prof. Dr. S. Peter

Meinen geduldigen Eltern

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	1
1. Bedeutung kinetischer Untersuchungen chemischer Reaktionen für die Auslegung von Industriereaktoren.	3
2. Beiträge zur Theorie der Kreislaufreaktoren.	9
2.1 Konzentrationsbezogenes minimales Kreislaufverhältnis.	9
2.2 Bestimmung des größten zulässigen Reaktorvolumens bei vorgegebener Reaktionsgeschwindigkeit.	17
2.3 Reaktionsgeschwindigkeitsbezogenes minimales Kreislaufverhältnis.	24
2.4 Temperaturbezogenes minimales Kreislaufverhältnis.	36
2.5 Vergleich der einzelnen Kriterien für ein minimales Kreislaufverhältnis.	39
2.6 Bestimmung des maximal zulässigen Druckverlustes in einem heterogenen Kreislaufreaktor.	42
2.7 Bestimmung des maximal zulässigen Reaktorquerschnitts im heterogenen Kreislaufreaktor.	45
2.8 Berechnung des Umsatzgrades bei gegebenem Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz und gegebenem Reaktionsvolumen.	52
2.9 Folgerungen aus der unterschiedlichen Verwendung reaktionskinetischer Gesetze.	55
2.10 Konzentrationsschwankungen als Störungen in einem stationär betriebenen Kreislaufreaktor.	75
2.11 Verwendung der entwickelten Kriterien im Rahmen einer Versuchsplanung.	103

3. Konstruktion und Betrieb eines Kreislaufreaktors.	110
3.1 Forderungenkatalog, der bei der Konstruktion eines Kreislaufreaktors eingehalten werden sollte.	110
3.2 Vorgehensweise bei der Konstruktion eines Kreislaufreaktors für heterogen katalytische Oberflächenreaktionen	111
3.3 Einzelheiten, die vom Reaktionssystem bekannt sein sollten.	112
3.4 Untersuchungen am Einzelkorn	115
4. Eigenschaften des Modellsystems.	125
5. Entwurf, Auslegung und Erfahrung mit einer Kreislaufapparatur, die für die Untersuchung der Methanol-Oxidation an oxidischen Eisen-Molybdän-Kontakten geeignet ist.	131
5.1 Rückgriff auf die Diplomarbeit.	131
5.2 Struktur der entworfenen Anlage.	133
6. Analyse der Reaktanden und Reaktionsprodukte.	168
6.1 Auswahlkriterien für das eingesetzte analytische Verfahren und die Einsatzpunkte für die analytischen Verfahren in der Gesamtanlage.	168
6.2 Analyse der Gasphase.	172
6.3 Analyse der Flüssigphase.	184
6.4 Auswertung der Gaschromatogramme.	189
6.5 Faktoren der Reproduzierbarkeit und Genauigkeit der GC-Analyse.	191
6.6 Verwendung der analytischen Meßdaten.	192
7. Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit.	195
7.1 Zellenmodell eines Kreislaufreaktors.	195
7.2 Berechnung der Reaktionslaufzahlen der einzelnen Reaktionen.	202

7.3 Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit aus einer Massenbilanz eines stationär betriebenen Kreislaufreaktors.	212
7.4 Bestimmung der Zeitverschiebung aus zeitlichen Temperatur- und Konzentrationsverläufen.	215
7.5 Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit aus Versuchsergebnissen.	218
7.6 Modelle und Parameterwerte.	220
8. Anhang.	225
8.1 Konstruktiver Anhang.	225
8.2 Analytischer Anhang.	268
8.3 Mathematischer Anhang.	268
8.4 Programmablaufschemata.	298
9. Symbolverzeichnis.	302

Zusammenfassung

Zum Auslegen von industriellen chemischen Reaktoren muß (müssen) die Reaktionsgeschwindigkeit(en) des Reaktionssystems als eine der wichtigsten Größen bekannt sein. Von den beiden Wegen diese Größen experimentell zu erhalten, ist die Messung in Integralreaktoren derjenige, der den Betriebsverhältnissen in Rohrreaktoren am nächsten kommt.

Differentialreaktoren dagegen kommen in ihrem Verhalten idealen Meßreaktoren deswegen nahe, weil in ihnen eine oder mehrere gemessene Reaktionsgeschwindigkeit(en) einem definiertem Konzentrationsniveau und einer Temperatur zugeordnet werden kann (können). Der Kreislaufreaktor hat sich als spezieller Bautyp der Differentialreaktoren-Gruppe bei der Untersuchung exothermer und endothermer Reaktionen bewährt, da er die Vorteile des Integralreaktors mit den Vorteilen des Differentialreaktors vereinigt.

In der vorliegenden Arbeit wurden eine Reihe von Kriterien erstellt, die für Betriebsparameter von Kreislaufreaktoren Grenzwerte definieren. Wird der Kreislaufreaktor mit diesen Parametern betrieben, so kann eine bestimmte relative Genauigkeit der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit garantiert werden.

Die bisher nicht veröffentlichten Kriterien betreffen das minimale Kreislaufverhältnis, das zulässige Reaktorvolumen, den maximal zulässigen Reaktorquerschnitt, den Partikeldurchmesser eines Katalysatorkorns und den Druckverlust. Die Untersuchung der Fehlerfortpflanzung bei der Verwendung von Reaktionsgeschwindigkeitsgesetzen, die aus Kreislaufreaktor-Daten stammen, konnte zeigen, daß sich in Integralreaktoren in bestimmten Fällen eine Aufschaukelung eines eingeschleppten Fehlers ergibt. Da die Größe des absoluten Fehlers, der in einem Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz steckt, unbekannt ist, wird eine Fehlerbewertungsfunktion definiert und deren Verlauf in einem Integralreaktor bei einem Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung diskutiert.

Ferner wird das Verhalten eines stationär betriebenen Kreislaufreaktors auf Konzentrationsimpulse als Störung betrachtet. Zusätzlich wird eine Versuchsplanung skizziert, die die gegenseitige Abhängigkeit der verwendeten Versuchsvariablen in den Kriterien in einer Weise eliminiert, daß bei dem vorgeschlagenen Vorgehen ein Satz der zum Betrieb eines Kreislaufreaktors notwendigen Parameter erstellt werden kann.

Im experimentellen Teil der Arbeit wird eine Versuchsanlage zur Oxidation von Methanol an Fe-Mo-Ti-Kontakten beschrieben und konstruktive Einzelheiten mitgeteilt. Der Katalysator wurde bezüglich seines thermischen Verhaltens genauer betrachtet. Die verwendeten analytischen Verfahren wurden untersucht und speziell die Variationsbreite ihrer Aussagen festgestellt.

Als Folge der angestellten Überlegungen erscheint es erstrebenswert ein möglichst niedriges Kreislaufverhältnis zu realisieren. Dies verlangt aber für die Auswertung der Versuche ein neues mathematische Modell des Kreislaufreaktors. Es wird in dieser Arbeit eine Rührkesselkaskade als Modell vorgeschlagen, deren Besonderheit darin besteht, daß sich längs der Rührkesselkaskade ein linearer Abfall (diskretisiert in den einzelnen Kesseln) der Reaktionsgeschwindigkeit einstellt. Durch diese Voraussetzung läßt sich die gemessene Reaktionslaufzahl des letzten Kessels leicht in eine Reaktionslaufzahl eines idealen Rührkessels mit gleichem Umsatzgrad umrechnen.

Aus den Versuchen wurde für die Formaldehydbildungsgeschwindigkeit und Kohlenmonoxidbildungsgeschwindigkeit die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und Aktivierungsenergie berechnet.

1. Die Bedeutung kinetischer Untersuchungen chemischer Reaktionen für die Auslegung von Industriereaktoren.

Ein charakteristischer Unterschied heute gebräuchlicher Produktionsprozesse in der chemischen Industrie gegenüber denen früherer Zeiten ist die kürzere Entwicklungszeit vom Labormaßstab zur industriellen Reife und die verkürzte Nutzungsdauer eines neu entwickelten Verfahrens in der Praxis.

Beide Veränderungen wurden möglich, weil sich einmal die Entwicklungsgeschwindigkeit chemischer Prozesse vergrößerte und zum anderen die Fähigkeit zunahm, durch geeignete Techniken mit größeren Scaling-up Faktoren ganze Entwicklungsstufen zu überspringen. Dadurch kann heute ein verbessertes Verfahren schneller in die Praxis umgesetzt werden und so für bestehende Anlagen leicht eine Situation eintreten, in der ein gewinnbringender Betrieb dieser Anlagen nicht mehr möglich ist. Da sich diese Tendenz mit Sicherheit nicht abschwächen wird, ist man gezwungen mit modernsten Methoden schnell und gezielt chemische Anlagen so zu planen und zu bauen, daß in dem heute üblichen Zeitraum von 3-4 Jahren wieder ein Großteil der investierten Gelder nach Inbetriebnahme der Anlage erwirtschaftet werden kann.

Wesentliche Posten des Aufwandes bei der Produktion, wie Anlagekosten und Betriebskosten und auch das erreichbare wirtschaftliche Optimum werden maßgeblich von den konstruktiven Einzelheiten der Anlage bestimmt.

Wenn auch der Anlagenteil, in dem die chemischen Reaktionen ablaufen, oft nicht der umfangreichste und teuerste ist, so wird doch die Prozeßführung durch die Art und die Menge der in dem gewählten Reaktionsapparat erzeugten Nebenprodukte stark beeinflusst. Falls kostspielige Trennprozesse für komplexe Gemische notwendig werden, ist es häufig möglich, durch die Wahl eines anderen Typs von Reaktionsapparat einige dieser Prozeßschritte zu vermeiden. [1.1]

Im Allgemeinen darf man voraussetzen, daß die Stöchiometrie der beteiligten Stoffe und die Thermodynamik der ablaufenden Reaktionen genügend bekannt ist, wenn konkrete Aussagen über den Ablauf eines Prozesses gemacht werden. In diesem Stadium der Planung werden aber zusätzlich bereits Daten der chemischen Kinetik benötigt, um Art, Geschwindigkeit und Umfang der ablaufenden Reaktionen zu erfassen.

Da der Reaktionsapparat durch die Vorgabe von Spezifikationen und den bereitzustellenden Mengen an Reaktanden *) die Eingangsstufe und durch das Produktspektrum die nachgeschalteten Aufarbeitungsstufen beeinflusst, hat der chemische Reaktor eine zentrale Stellung in der Planung.

Es liegt auf der Hand, daß Planungsunterlagen - seien sie nun theoretischer oder experimenteller Herkunft - kostspielig sind. Während sich der theoretische Background von Prozeß zu Prozeß in modifizierter Form häufig übertragen läßt, müssen die kinetischen Parameter mathematischer Modelle des Reaktionssystems für jedes System neu bestimmt werden. Man versucht daher den Aufwand für diese Untersuchungen so gering wie möglich zu halten. Eine Möglichkeit hierzu bietet die Versuchsplanung [1.2],[1.3], eine andere das Studium der Reaktion(en) in kleinen Laborreaktoren.

Es gibt eine ganze Reihe verschiedener Typen von Laborreaktoren, die je nach dem zu untersuchenden System verwandt werden sollten. Ein neuerer ausführlicher Review-Artikel zu dieser Frage stammt von V.W. Weekman [1.4]. Er hat die einzelnen Typen nach den Gesichtspunkten:

1. Probennahme und Analyse
2. Isothermie
3. Verweilzeitmessung
4. Selektivität
5. Konstruktive Schwierigkeiten und Kosten

*) hier: im angelsächsischen Sprachgebrauch verwendet
Reaktand = Ausgangsstoff

klassifiziert; d.h. hier wird mehr Wert auf die richtige Auswahl als auf konstruktive Details gelegt.

1.1 Eigenschaften von Kreislaufreaktoren

Von den verwendeten Laborreaktoren ist der Integralreaktor bei heterogen katalytischen Reaktionen der gebräuchlichste. Integralreaktoren zeichnen sich durch makroskopisch meßbare Temperatur- und Konzentrations-Gradienten aus.

Beim "echten" Differentialreaktor sind diese Gradienten im Signal-Rausch-Verhältnis, der Empfindlichkeit bzw. Reproduzierbarkeit des verwandten Meßverfahrens verborgen. Diese Einteilung hat den Nachteil, daß sie vom jeweiligen Stand der Meßtechnik, der verwandten Meßmethode und des untersuchten Systems abhängig ist; sie hat aber den Vorteil auf alle Einflußgrößen hinzuweisen. Echte gradientenlose Reaktoren lassen sich nicht realisieren.

In Gasphasenreaktionen ist es möglich, mit dem Konzept des Kreislaufreaktors diesem Ziel durch die Erhöhung des Kreislaufverhältnisses φ , d.h. des Verhältnisses von Kreislaufvolumen zu Zulaufvolumenstrom beliebig nahe zu kommen. Bei Flüssigphasenreaktionen kann ein nahezu gradientenfreier Betrieb durch Erhöhung der Turbulenz (Einbauten) in einem Rührkessel erreicht werden.

In einem Kreislaufreaktor wird eine kleine Menge Reaktionsgemisch mit bereits teilweise umgesetzten Reaktionsgemisch verdünnt und dieses verdünnte, gut durchmischte Reaktionsgemisch mit geringer Kontaktzeit über den Katalysator bzw. durch die Reaktionszone geleitet. Dieses teilweise umgesetzte Reaktionsgemisch wird bis auf einen ausgeschleusten Rest wieder zum Mischpunkt M zurückgeführt und erneut mit frischem Reaktionsgemisch verdünnt.

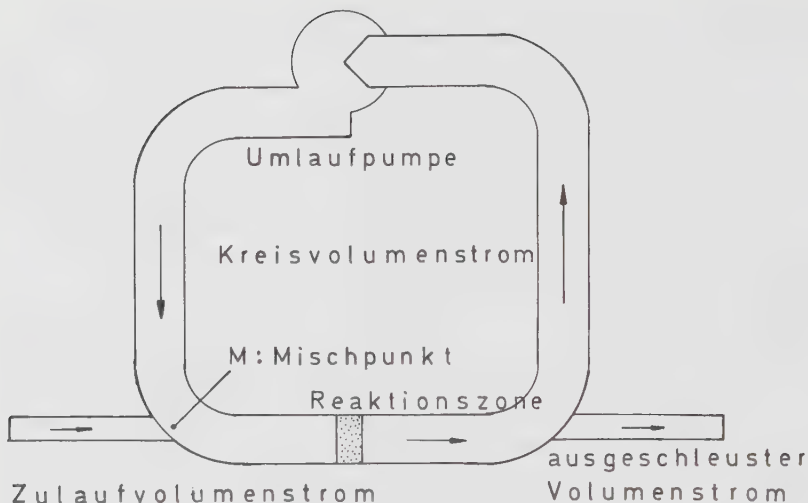


Abb. 1.1 Schema eines Kreislaufreaktors

Wenn man eine stark exotherme Reaktion untersucht, zeigt sich durch den geringen Umsatz beim einmaligen Durchgang ein wesentlicher Vorteil des Kreislaufreaktors gegenüber den anderen genannten bzw. gebräuchlichen Reaktortypen: Die Möglichkeit den Reaktor trotz stark exothermer Reaktion isotherm zu betreiben und trotzdem meßbare Konzentrationsdifferenzen zwischen Reaktoreingang und Reaktorausgang zu erhalten.

1.2 Aufbau der Arbeit

Da im Institut keinerlei Erfahrungen mit Kreislaufreaktoren vorlagen und der theoretische Background der mir bekanntgewordenen Literatur unzureichend war, werden im Kapitel 2 einige Aspekte geklärt, die beim Betrieb eines Kreislaufreaktors von Bedeutung sind. Dabei wurde von der Selbstverständlichkeit ausgegangen, daß

die geforderte Genauigkeit einer Antwort auf eine wissenschaftliche Fragestellung, eine bestimmte Genauigkeit bei den Rechen-
ergebnissen bzw. Meßergebnissen bedingt.

Aus dieser Einsicht heraus resultieren Kriterien, die vor bzw. nach einem Versuch benutzt werden können. Die Einwände, die sich aus der gegenseitigen Abhängigkeit der betrachteten Variablen ergeben, konnten im Kapitel 2.11 - in einer Skizze einer Versuchsplanung - ausgeräumt werden. Über die eigentliche Versuchsplanung im engeren Sinn und eine Strategie einer Versuchsplanung im Laufe einer Versuchsserie zu ändern, werden keine Aussagen gemacht. Kapitel 5 enthält konstruktive Einzelheiten der entworfenen und betriebenen Anlage. Mathematische Modelle und eine Begründung einzelner Schritte finden sich im Anhang, Kapitel 8.1 .

Die verwandten analytischen Meßmethoden werden im Kapitel 6 beschrieben und weitere Einzelheiten im Anhang, Kapitel 8.2 mitgeteilt.

Die Versuchsauswertung, die Ergebnisse und ein neues Modell eines Kreislaufreaktors für niedrige Kreislaufverhältnisse φ sind im Kapitel 7 dargestellt. Einzelheiten der verwendeten Rechenprogramme finden sich im Anhang, Kapitel 8.4 .

Literatur zu Kapitel 1

- 1.1 Levenspiel, O. - Chemical Reaction Engineering -
 Wiley - New York, 2. Aufl. 1974

- 1.2 Hartmann - Lezki - Schäfer
 Statistische Versuchsplanung und -auswertung in
 der Stoffwirtschaft
 VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie
 Leipzig, 1974

- 1.3 Emig, G., Hoffmann, U., Hofmann, H.
 Handbuch zum DECHEMA-Seminar "Planung und Aus-
 wertung von Versuchen zur Erstellung mathematischer
 Modelle " Teil I und II, Erlangen 1975

- 1.4 Weekman, V.W.,
 AICHE Journal 20 (1974), 833

2. Beiträge zur Theorie der Kreislaufreaktoren

2.0 Definition

In einem Kreislaufreaktor durchläuft ein Molekül mit einer endlichen Wahrscheinlichkeit die Reaktionszone oder das Reaktionsvolumen mehrfach. Dieses mehrfache Durchlaufen der Reaktionszone (bzw. des Reaktionsvolumens) wird durch eine Rückführschleife erreicht.

Kreislaufreaktoren können mit Gasen und Flüssigkeiten als Reaktionsmedien betrieben werden. Es sind sowohl homogene (nur eine Phase) als auch heterogene (mindestens zwei Phasen) Betriebsweisen möglich.

Hier soll unter einem homogenen Kreislauf-Reaktor ein Kreislaufreaktor verstanden werden, in dem in dem gesamten Reaktorvolumen - also auch in der Rückführschleife - die Reaktion(en) stattfindet. Die ablaufende(n) Reaktion(en) kann dabei auch durch einen Kontakt katalysiert werden.

Unter dem heterogenen Kreislauf-Reaktor sei hier ein Kreislaufreaktor verstanden, in dem nur in einem Teil des Reaktorvolumens die Reaktion abläuft. Eine solche Beschränkung der Reaktion auf bestimmte Teile des Reaktorvolumens beobachtet man bei jeder heterogen-katalytischen Reaktion. Zuerst soll der homogene Reaktor abgehandelt werden. Die Ergebnisse lassen sich dann leicht auf den heterogenen Kreislaufreaktor übertragen.

In den folgenden Kapiteln wurden Beziehungen abgeleitet, die Betriebsparameter einer Kreislaufapparatur als Funktion anderer Versuchsvariablen definieren. Da dieselben Variablen zum Teil in anderen Beziehungen als zu definierende Größen dargestellt werden, scheint ein roter Faden in dem gesamten Kapitel 2 zu fehlen. Im Abschnitt 2. 11 wird aber gezeigt, daß durch eine sukzessive An-

wendung der Beziehungen eine Umwandlung in a priori-Kriterien möglich ist, wenn zu Beginn der Berechnungen bestimmte Annahmen gemacht werden.

Durch die vorgeschlagene Vorgehensweise ist es möglich sich nach der Auswertung einer Reihe von Versuchen denjenigen Betriebsparameterwerten zu nähern, die mit einer relativen Genauigkeit der zu messenden Reaktionsgeschwindigkeit vereinbart werden können. Der in Abschnitt 2.11 vorgeschlagene Weg stellt eine Erweiterung der klassischen Versuchsplanung dar, soweit sich diese mit der Parameterbestimmung mathematischer Modelle chemischer Reaktionen befaßt, da die Betriebsparameterwerte einer Versuchsanlage nicht mehr frei wählbar, sondern gewissen Grenzen (=Vorschriften) unterworfen sind. Es ist zu vermuten, daß die klassische Versuchsplanung durch diese Erweiterung modifiziert werden muß.

2.1 Konzentrationsbezogenes minimales Kreislaufverhältnis

$$\varphi_{\min, c^*}$$

2.1.1 Homogener Kreislaufreaktor

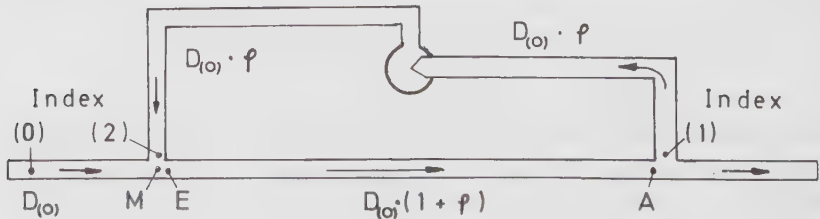


Abb. 2.1 Homogener Kreislaufreaktor

Unter dem Kreislaufverhältnis φ soll das Fluidvolumenstrom-Verhältnis von Kreislauf in der Rückführschleife $D_{(2)}$ und Zulauf $D_{(0)}$ verstanden werden.

$$\varphi = \text{Kreislaufverhältnis} = \frac{D_{(2)}}{D_{(0)}} > 0 \quad (2.1.1-1)$$

mit $D_{(x)} : =$ Volumenstrom an der Stelle x

Aufgrund der Reaktion(en) verändert sich die Konzentration der Komponenten längs der Schleife ausgehend vom Punkt M kontinuierlich. An dem Mischpunkt M treffen Volumenströme mit unterschiedlichem Konzentrationsniveau aufeinander. Es gilt an dem Punkt M für jede Komponente eine Massenbilanz (in mol/h) (2.1.1-2)

$$\dot{n}_{(0)} + \dot{n}_{(2)} = \dot{n}_{(E)} \quad (2.1.1-2)$$

Setzt man gleiche Dichte des Fluids innerhalb und außerhalb des Reaktors voraus, so gilt (2.1.1-3)

$$D_{(0)} + D_{(2)} = D_{(E)} \quad (2.1.1-3)$$

Durch Multiplikation von (2.1.1-3) mit den vorliegenden Konzentrationen $c_{i(x)}$ kann man einmal die Gleichung (2.1.1-2) als auch die Gleichung (2.1.1-4) unter Berücksichtigung von (2.1.1-1) erhalten.

$$D_{(0)} \cdot c_{i(0)} + D_{(0)} \cdot \varphi \cdot c_{i(2)} = (1 + \varphi) \cdot D_{(0)} \cdot c_{i(E)}$$

$$c_{i(2)} = \frac{1 + \varphi}{\varphi} \cdot c_{i(E)} - \frac{c_{i(0)}}{\varphi} \quad (2.1.1-4)$$

Für Produkte ist $c_i(0)$ im allgemeinen Null.

Die Gleichung (2.1.1-4) bildet den Ausgangspunkt für die hier abzuleitenden Kriterien für das minimale Kreislaufverhältnis

$$\varphi_{\min, c}$$

Will man mit der in Abb. 2.1 skizzierten Anordnung kinetische Parameter von mathematischen Modellen bestimmen, so ist es wenig sinnvoll das Kreislaufverhältnis φ weiter zu erhöhen, wenn die angewandten analytischen Methoden kleinere Unterschiede in den Konzentrationen zwischen den Punkten (2) und (E) nicht mehr auflösen können. Wird der Kreislaufreaktor mit diesem minimalen Kreislaufverhältnis $\varphi_{\min}$ betrieben, so scheint er makroskopisch betrachtet bezüglich der Konzentrationen der Komponenten homogen zu sein. Da sich aus gemessenen Konzentrationsangaben c_i Umsatzgrade für die Reaktanden *) berechnen lassen, ist es möglich das gesuchte Kriterium in Form von kritischen Umsatzgraddifferenzen - als auch in Form von kritischen Konzentrations-Grenzwerten - zu formulieren.

Laufen mehrere Reaktionen ab, so gilt für die intensive Reaktionslaufzahl statt (2.1.1-5) die Beziehung (2.1.1-6)

$$\xi = \frac{c_i - c_i(0)}{v_i} \quad d\xi = \frac{dc_i}{v_i} \quad (2.1.1-5)$$

$$\sum_{j=1}^K \xi_j \cdot v_{i,j} = c_i - c_i(0) \quad (2.1.1-6)$$

*) Reaktanden soll hier stets im Sinne des angelsächsischen Sprachgebrauchs verwandt werden, d.h. Reaktanden = Ausgangsstoff $\longleftrightarrow$ Produkte.

Aus (2.1.1-4) folgt für Reaktanden, d.h. $c_{i(0)} \neq 0$

$$U_{(2)} = \frac{1+\varphi}{\varphi} \cdot U_{(E)}$$

$$U_{(E)} = \varphi \cdot (U_{(2)} - U_{(E)}) = \varphi \cdot \Delta U \quad (2.1.1-7)$$

Für den Umsatzgrad U existiert im allgemeinen kein direktes Meßverfahren, doch kann man mit Hilfe von (2.1.1-8) ΔU auf die relative analytische Genauigkeit eines Meßverfahrens für eine Komponente i zurückführen.

$$\begin{aligned} U_{(2)} - U_{(E)} &= \Delta U = \frac{(c_{i(2)} - c_{i(0)}) - (c_{i(E)} - c_{i(0)})}{c_{i(0)}} = \\ &= \frac{c_{i(2)} - c_{i(E)}}{c_{i(0)}} = \frac{\Delta c}{c_{i(0)}} \quad (2.1.1-8) \end{aligned}$$

Wird der Kreislaufreaktor mit dem Kreislaufverhältnis $\varphi_{\min}$ betrieben, so ist die Konzentrationsdifferenz zwischen den Punkten (2) und (E) gerade $LA \cdot c_{(i)}$. Das Kreislaufverhältnis $\varphi_{\min, c}^*$ kann

auf zweierlei Arten formuliert werden:

$$\varphi_{\min, c} = \frac{U_{(E)}}{\Delta U} = \frac{U_{(E)} \cdot c_{i(0)}}{LA \cdot c_{(i)}} \quad (2.1.1-9)$$

oder

$$\varphi_{\min, c} = \frac{(c_{i(E)} - c_{i(0)})c_{i(0)}}{c_{i(0)} \cdot LA \cdot c_{(i)}} = \frac{c_{i(E)} - c_{i(0)}}{LA \cdot c_{(i)}} \quad (2.1.1-10)$$

(2.1.1-9) und (2.1.1-10) wurden für Reaktanden abgeleitet.

Da der Umsatzgrad nur für Reaktanden definiert ist, kann man

nur (2.1.1-10) für Produkte verwenden in dem man $c_{i(0)} = 0$ setzt.

*) Voraussetzung: Verweilzeit $\tau = \text{konstant}$.

Bezeichnet man die kleinste auflösbare (L=Limit) Umsatzgraddifferenz mit $L \Delta U$ und berücksichtigt man, daß zwischen den Punkten (2) und (E) maximal die Differenz $LA c_{(i)}$ bzw. $L \Delta U$ bestehen soll, so existieren für (2.1.1-9) und (2.1.1-10) alternative Formen:

$$\varphi_{\min, c} = \frac{U_{(E)}}{L \Delta U} = \frac{U_{(2)}}{L \Delta U} - 1 = (U_{(2)} - L \Delta U) \cdot \frac{c_{i(0)}}{LA c_{(i)}} \quad (2.1.1-11)$$

bzw.

$$\varphi_{\min, c} = \frac{c_{i(2)} - c_{i(0)}}{LA c_{(i)}} - 1 \quad (2.1.1-12)$$

Die minimal auflösbare Konzentrationsdifferenz wird in erster Linie von der Reproduzierbarkeit der angewandten analytischen Verfahren bestimmt. Der Begriff der Reproduzierbarkeit ist verwandt mit der statistischen Größe der Variationsbreite $VB (= \frac{\sigma}{\bar{x}})$ [2.1], [2.2].

Ähnlich wie die Variationsbreite ist sie bei bestimmten Meßverfahren stark abhängig von der absoluten Höhe des Meßwertes x . Aus Vorversuchen ist z.B. von dem Eichvorgang der verwandten Apparatur, im allgemeinen der ungefähre Verlauf der Funktion $VB(c_i)$ bekannt.

(Vgl. Abschnitt 8.2.7.1 - Seite 285, Abb. 8.28).

Kennt man den voraussichtlichen Wert der zu messenden Größe, so läßt sich die zu erwartende Standardabweichung s nach (2.1.1-13) berechnen. [2.1], [2.2]

$$c_i \cdot VB(\bar{c}_i) = s(\bar{c}_i) \quad (2.1.1-13)$$

Diese zu erwartende Standardabweichung s der Stichprobe hängt nun ihrerseits mit der minimalen auflösbaren Konzentrationsdifferenz $LA c_{(i)}$ zusammen.

Nimmt man eine Gaußverteilung für die Meßgröße c an, so läßt sich für zwei benachbarte Konzentrationsniveaus c_1 und c_2 die Häufigkeit von Meßwerten bei Wiederholungsmessungen angeben.

Abb. 2.2 .

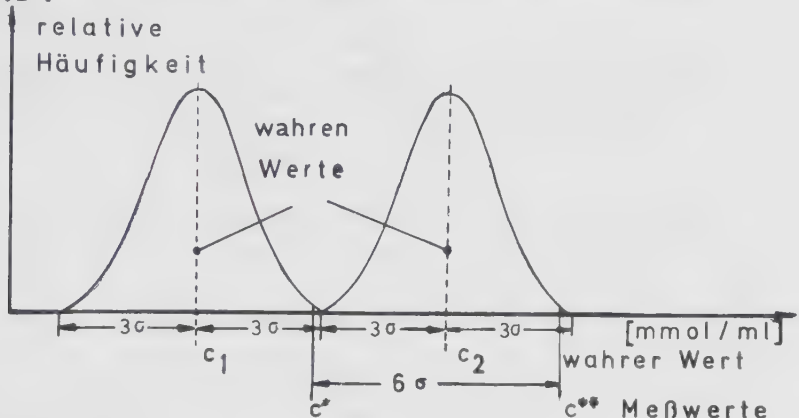


Abb. 2.2 Minimale unterscheidbare Konzentrationsdifferenz zweier Konzentrationsniveaus c_1 und c_2 .

Überschreitet die Differenz von c^{**} und c^* den Wert 6σ , so liegen mit einer Wahrscheinlichkeit von 99,8 % zwei verschiedene Konzentrationsniveaus vor.

Man darf also mit der Einschränkung - 99,8 % wahrscheinlich -

$$6\sigma = LA\ c$$

$$(2.1.1-14)$$

setzen. Selbstverständlich können auch andere Vertrauensintervalle gewählt werden.

Da sich die minimal erkennbare Konzentrationsdifferenz $LA\ c$ von Substanz zu Substanz unterscheidet, kann man gemäß (2.1.1-9) verschiedene minimale Kreislaufverhältnisse φ errechnen. Für den Betrieb der Kreislaufapparatur (K.A.) sollte das größte gefundene Kreislaufverhältnis verwendet werden, da sich sonst für diejenige Komponente, die sich am genauesten messen läßt, noch Konzentrationsgradienten nachweisen lassen würden.

*) ($LA\ c$: absolute Konzentrationsdifferenz; Gegensatz zu anderen L-Werten).

2.1.2 Heterogener Kreislaufreaktor.

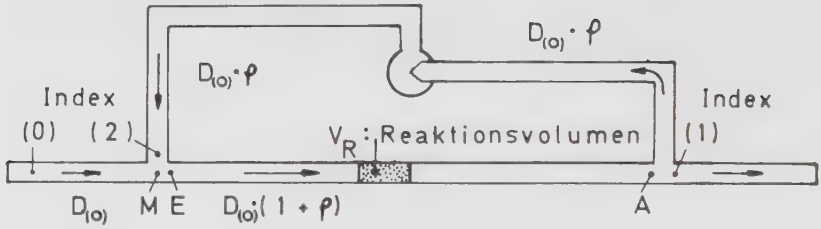


Abb. 2.3 - Heterogener Kreislaufreaktor

Beim heterogenen Kreislaufreaktor findet(n) die Reaktion(en) nur im Reaktionsvolumen V_R statt.

Man kann davon ausgehen, daß die Reaktionslaufzahl ξ an den Orten A; 1; 2 identisch ist.

An der Mischstelle gelten analoge Beziehungen wie im homogenen Fall. Für den heterogenen Kreislaufreaktor sind diese bzw. verwandte Beziehungen zuerst von Luft [2.5] veröffentlicht worden.

2.2 Bestimmung des größten zulässigen Reaktorvolumens bzw. Reaktionsvolumens bei vorgegebener Reaktionsgeschwindigkeit und vorgegebenem Durchsatz $D_{(0)}$.

2.2.1 Homogener Kreislaufreaktor

Der homogene Kreislaufreaktor (Abb. 2.1) läßt sich als Rohrreaktor mit einer Anzapfung an der Stelle (1) auffassen. Da sich die Konzentrationen der Komponenten längs der Schleife ausgehend vom Punkt M ändern, verändert sich gleichzeitig die Reaktionsgeschwindigkeit. Es stellt sich nun die Frage, wie groß das Reaktorvolumen werden darf, damit die relative Differenz der Reaktionsgeschwindigkeiten von zwei extremen Punkten - hier (2) und (E) - einen bestimmten Grenzwert $L \Delta r$ - definiert in (2.2.1-1) - nicht überschreitet, (vgl. Kap. 2.9). Dabei sollen autokatalytische Reaktionen ausgeschlossen sein.

$$L \Delta r = \frac{r(E) - r(2)}{r(E)} \quad (2.2.1-1)$$

(2.2.1-1) ist identisch mit der Forderung für das Verhalten als Differentialreaktor.

Dem abzuleitenden Volumenkriterium für Kreislaufreaktoren liegen folgende Überlegungen zugrunde:

Läuft in einem Rohrreaktor und in einem kontinuierlich betriebenen ideal durchmischten Rührkessel unter identischen Bedingungen eine einfache Reaktion vom Typ $A + B \longrightarrow C + D$, isotherm ab, so ist der Umsatzgrad im Rohrreaktor bei gleicher Verweilzeit größer als im Rührkessel. Schließt man bei den verwendeten Reaktionsgeschwindigkeitsgesetzen diejenigen, die autokatalytisch ablaufen aus, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit im Ausgang des Rohrreaktors kleiner als die Reaktionsgeschwindigkeit im Ausgang des Rührkessels. Es gilt also:

$$r_{\text{Rohr-R.Ende}} < r_{\text{Rührkessel-Ausgang}}$$

und

$$\begin{array}{ccc} c_i(\text{Reaktand}) & < & c_i(\text{Reaktand}) \\ \text{Rohr-R.Ende} & & \text{Rührkessel-Ausgang} \end{array} \quad (2.2.1-2)$$

Betrachtet man die Schleife in einem Kreislaufreaktor von den Punkten (E) bis (2) als Integralreaktor so ist die berechenbare Differenz der Reaktionsgeschwindigkeiten

$$\Delta r = r_{\text{Reaktor-Anfang}} - r_{\text{Reaktor-Ende}} \quad (2.2.1-3)$$

größer als wenn man von der Annahme ausgeht, daß das Schleifen-
volumen als idealer Rührkessel vorliegt.

Da im ideal durchmischten Rührkessel einheitlich die Reaktions-
geschwindigkeit $r_{\text{Reaktor-Ausgang}}$ herrscht, wird für die Differenz-
bildung eine fiktive Reaktionsgeschwindigkeit herangezogen, die die
Eingangskonzentrationen der Komponenten enthält (Voraussetzung:
Produktkonzentrationen sind im Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz
nicht als Faktor enthalten).

Der Kreislaufreaktor liegt in seinem Verweilzeitverhalten zwischen
dem extremen Rohrreaktor auf der einen und dem Rührkessel auf der
anderen Seite (vgl. aber hierzu [2.3]). Je nach der Größe des
Kreislaufverhältnisses ϕ nähert er sich der einen oder der an-
deren Form. Gibt man in den Punkten (2) und (E) die relative
Reaktionsgeschwindigkeitsdifferenz $L \Delta r$ und (2.2.1-1) als Grenzwert
vor, so liegt man auf der sicheren Seite der Abschätzung wenn man
sich diese Differenz in einem Rohrreaktor erzeugt denkt und für
diesen Rohrreaktor einschränkende Bedingungen festlegt. In diesem
Fall wird die Differenz Δr im Kreislaufreaktor mit Sicherheit
kleiner sein.

Eine a priori-Information des zulässigen Reaktorvolumens ermittelt man in drei Schritten(Ableitung gilt nur für eine einzige Reaktion).

Das zu berechnende Reaktorvolumen V_R wird mit dem vorgegebenem Apparatvolumen V_R^* verglichen. Ist das berechnete Volumen $V_R > V_R^*$, so ist auch bei der Betriebsweise $\varphi \rightarrow 0$ die relative Differenz der Reaktionsgeschwindigkeiten kleiner als $L \Delta r$, die im Reaktor beobachtet werden kann.

1. Schritt

Ermittlung der Reaktionslaufzahl im Ausgang eines ideal durchmischten Rührkessels (isotherm).

Aus der Materialbilanz einer Komponente i im ideal durchmischten Rührkessel unter stationären Bedingungen folgt:

$$0 \stackrel{!}{=} c_{i(0)} - c_{i(1)} + v_i \cdot \frac{V_R^*}{D_{(0)}} \cdot r(\xi_{(1)}, T) \quad (2.2.1-4)$$

$$\hookrightarrow \xi_{(1)} \text{ mit } r(\xi_{(1)}, T) = r(\xi_{(E)}, T) = r(\xi_{(2)}, T)$$

2. Berechnung der maximal zulässigen Reaktionslaufzahl $\xi_{(2)}$ bei gegebener Reaktionslaufzahl $\xi_{(E)}$.

Durch Umformen von (2.1.1-1)

$$r_{(E)}(\xi_{(E)}, T) - r_E(\xi_{(E)}, T) \cdot L \Delta r - r_{(2)}(\xi_{(2)}, T) \stackrel{!}{=} 0$$

$$\hookrightarrow \xi_{(2)} \text{ bei gegebenem } \xi_{(E)}. \quad (2.2.1-5)$$

3. Berechnung des maximal zulässigen Volumens.

$$\tilde{D} \cdot \int_{\xi_{(E)}}^{\xi_{(2)}} \frac{d\tilde{\xi}}{r(\tilde{\xi}, T)} = \int_0^{V_R} d\tilde{V}_R \quad (2.2.1-6)$$

($\sim$: Integrationsvariable $\leftrightarrow$ Integrationsgrenzen)

$\bar{D}$ ist der mittlere volumetrische Durchsatz in der Schleife, der sich aus dem Verhältnis der Teilvolumina zum Gesamtreaktorvolumen, dem Kreislaufverhältnis φ und dem Zulaufvolumenstrom $D_{(0)}$ berechnen läßt.

$$\bar{D} = \frac{\int_{\xi(E)}^{\xi(1)} \frac{d\xi}{r(\xi, T)} + \varphi \cdot \int_{\xi(E)}^{\xi(2)} \frac{d\xi}{r(\xi, T)}}{\int_{\xi(E)}^{\xi(2)} \frac{d\xi}{r(\xi, T)}} \cdot D_{(0)} \quad (2.2.1-7)$$

Für eine einfache Reaktion $v_A \cdot A \rightarrow v_B \cdot B + v_C \cdot C$ werden die einzelnen Schritte für zwei Typen von Reaktionsgeschwindigkeitsgesetzen vorgeführt:

1. Fall

Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung

$$r = k \cdot c_A$$

V_R^* : vorgegebenes Apparatvolumen

1. Schritt

$$c_{i(0)} - c_{i(1)} + v_i \cdot \frac{V_R^*}{D_{(0)}} k \cdot c_{i(1)} = 0$$

mit

$$c_{i(1)} = c_{i(0)} + v_i \cdot \xi_{(1)}$$

$$\xi_{(E)} = \xi_{(1)} = \xi_{(2)} = \frac{V_R^* \cdot k \cdot c_{A(0)}}{D_{(0)}} \cdot \left(1 - \frac{V_R^* \cdot k \cdot v_A}{D_{(0)}}\right)^{-1}$$

$$r = k \cdot c_{A(0)} \cdot \frac{D_{(0)}}{D_{(0)} - v_A \cdot V_R^* \cdot k}$$

2. Schritt

Vorgegeben: $L \Delta r^*$

$$L \Delta r^* \cdot k \cdot (c_{A(0)} + v_A \cdot \xi_{(E)}) = k (c_{A(0)} + v_A \cdot \xi_{(E)}) - k (c_{A(0)} + v_A \cdot \xi_{(2)})$$

$$\xi_{(2)} = \frac{c_{A(0)} \cdot V_R^* \cdot k}{D(0)} \cdot \left(1 - \frac{V_R^* \cdot k \cdot v_A}{D(0)} \right)^{-1} \cdot (1 - L \Delta r^*) - \frac{c_{A(0)}}{v_A} \cdot L \Delta r^*$$

3. Schritt

$$\bar{D} \cdot \int_{\xi(E)}^{\xi(2)} \frac{d\tilde{\xi}}{r(\tilde{\xi}, T)} = \bar{D} \cdot \int_{\xi(E)}^{\xi(2)} \frac{d\tilde{\xi}}{k(c_{A(0)} + v_A \cdot \tilde{\xi})} = \frac{\bar{D}}{k} \cdot \frac{1}{v_A} \cdot \ln \frac{c_{A(0)} + v_A \cdot \xi(2)}{c_{A(0)} + v_A \cdot \xi(E)} = V_R$$

$$\frac{\bar{D}}{k} \cdot \frac{1}{v_A} \ln \cdot (1 - L \Delta r^*) - V_R = 0$$

d.h.

$$V_R = \frac{\bar{D}}{k} \cdot \frac{1}{v_A} \ln (1 - L \Delta r^*) \approx \frac{\bar{D}}{k} \cdot \frac{1}{v_A} \cdot (-L \Delta r^*) \quad (2.2.1-8)$$

2. Fall

Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz n-ter Ordnung

$$r = k \cdot c_A^n = k \cdot (c_{A(0)} + v_A \cdot \xi)^n \quad n \neq 1$$

1. Schritt

V_R^* : vorgegebenes Apparatvolumen

$$c_{A(0)} - (c_{A(0)} + v_A \cdot \xi(1)) + \frac{v_A \cdot V_R^*}{D(0)} \cdot k \cdot (c_{A(0)} + v_A \cdot \xi(1))^n = 0$$

Durch Intervallschachtelung ergibt sich $\xi(1)$. Wegen der Voraussetzung - ideal durchmischter Rührkessel ist $\xi(E) = \xi(1) = \xi(2)$

2. Schritt

Vorgehen: $L \Delta r^*$

$$L \Delta r^* = k \cdot c_{A(1)}^n = k \cdot c_{A(2)}^n = k \cdot c_{A(2)}^n$$

$$c_{A(2)} = c_{A(E)} \cdot (1 - L \Delta r^*)^{1/n}$$

$$\xi_{(2)} = \frac{1}{v_A} \cdot \left[(c_{A(0)} + v_A \cdot \xi_{(E)}) (1 - L \Delta r^*)^{1/n} - c_{A(0)} \right]$$

3. Schritt

$$\bar{D} \int_{\xi_{(E)}}^{\xi_{(2)}} \frac{d\tilde{\xi}}{r(\tilde{\xi}, T)} = \bar{D} \int_{\xi_{(E)}}^{\xi_{(2)}} \frac{d\xi}{k \cdot (c_{A(0)} + v_A \cdot \xi)^n} = \frac{\bar{D}}{k \cdot (1-n) \cdot v_A} \cdot$$

$$\cdot (c_{A(0)} + v_A \cdot \xi)^{1-n} \Bigg|_{\xi_{(E)}}^{\xi_{(2)}} = V_R$$

$$\bar{D} \cdot \frac{c_{A(E)}}{r_{(E)}(\xi_{(E)}, T)} \cdot \frac{L \Delta r - 1 + (1 - L \Delta r)^{1/n}}{1 - L \Delta r} = V_R \quad (2.2.1-9)$$

Liefert die Rechnung mit dem $r_{(E)}$ -Rührkessel und der Rührkessel-Ausgangskonzentration $c_i = c_{A(2)}$ ein Reaktorvolumen V_R , das kleiner als das vorliegende Apparatvolumen ist, so muß die Reaktionsgeschwindigkeit durch Verdünnung des Zulaufes vermindert werden. Diese Maßnahme führt bei einer Reaktion 1. Ordnung - wie (2.2.1-8) zeigt - nicht zum Erfolg.

Hier kann nur durch eine Veränderung von $\bar{D}$, d.h. durch Vergrößerung von $D_{(0)}$ bzw./ und Vergrößerung des Kreislaufverhältnisses φ das Reaktorvolumen V_R an das Apparatvolumen V_R^* angepaßt werden.

2.2.2 Heterogener Kreislaufreaktor

Im heterogenen Kreislaufreaktor existiert im Prinzip keine untere Grenze für die Katalysatormenge und damit ist ein minimales Reaktionsvolumen nicht vorgegeben.

Trotzdem ergibt sich ein solches aus der folgenden Überlegung:

Da die Auswertung der Versuche einfacher ist, wenn einheitlich große Katalysatorpartikel vorliegen, wird häufig eine Siebung des Katalysators vorgenommen. Deshalb haben alle Partikel eine Mindestmasse. Wenn man nicht von einer zufälligen Schwankung der Katalysatorkorn-Zusammensetzung und -Aktivität abhängig werden will, wird man eine möglichst große Zahl von Partikel verwenden. Es wurde davon ausgegangen, daß diese Schwankungen der Eigenschaften des Einzelkorns mit 30 Partikel ausgeglichen werden können.

Postuliert man für die gesiebten Partikel mit der Dichte $\rho_{\text{Kat.}}$ kugelförmige Gestalt mit dem Durchmesser d_p so gilt (2.2-10) und (2.2-11)

$$m_{\text{Kat,min}} = \pi \cdot \frac{d_p^3}{6} \cdot \rho_{\text{Kat.}} \cdot 30 \quad (2.2-10)$$

oder

$$V_{\text{R,min}} = \pi \cdot \frac{d_p^3}{6} \cdot 30 \quad (2.2-11)$$

Erst wenn dieses $V_{\text{R,min}}$ von (2.2-11) in der Berechnung nach (2.2-9) unterschritten wird, muß derselbe Trick mit dem Verdünnen des Frischfluids angewandt werden. (Vgl. Seite 22)

2.3 Reaktionsgeschwindigkeitsbezogenes minimales Kreislaufverhältnis $\psi_{\min,r}$

In der Technik benötigt man einen Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit um Reaktoren auslegen zu können. Deshalb ist die Reaktionsgeschwindigkeit an sich diejenige Größe, die gewissen Genauigkeitsanforderungen genügen muß.

Versucht man die Anwendungen dieser Reaktionsgeschwindigkeitsgesetze zu klassifizieren, so stößt man auf zwei Gruppen von Reaktorkonstruktionen: Kreislaufreaktor analoge Konstruktionen wie Rührkessel, Wirbelschichtreaktor in denen das zeitliche Verhalten durch gewöhnliche Differentialgleichungen beschrieben wird die konzentrierte Parameter enthalten.

In der zweiten Gruppe finden sich Integralreaktoren analoge Konstruktionen wie Rohrreaktoren in denen das zeitliche Verhalten durch partielle Differential-Gleichungen beschrieben wird die verteilte Parameter enthalten. Welche Konsequenzen sich aus dieser Einteilung für gewisse Fragestellungen ergaben, wird im Abschnitt 2.9 behandelt.

Sehr viele Reaktionsgeschwindigkeitsgesetze sind von der Form (2.3-1). Im weiteren soll von dieser Voraussetzung ausgegangen werden, um bei den Ableitungen nicht zusätzlich mathematische Probleme lösen zu müssen.

$$r = f(k_0, T, E') \cdot g(\xi, \underline{q}) \quad (2.3-1)$$

Als temperaturabhängiger Term wird in der Regel der Arrhenius-Ansatz für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k (2.3-2) benutzt

$$f(k_0, T, E') = k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{R \cdot T}} = k_0 \cdot e^{-\frac{E'}{T}} \quad (2.3-2)$$

Der konzentrationsabhängige Term kann beispielsweise entweder ein Potenzansatz (2.3-3) oder ein Langmuir-Hinshelwood-Ansatz (z.B. bei der Reaktion der reversiblen doppelten Umsetzung [2.4]) sein (2.3-4)

$$g(\xi, q) \equiv \prod_{i=1}^n c_i^{\beta_i} = \prod_{i=1}^n (c_{i0} + v_i \xi)^{\beta_i} \quad (2.3-3)$$

$$g(\xi, q) = \frac{\prod_{i=1}^n c_i^{\beta_i} - c_j}{1 + \sum_{j=1}^m \frac{K_j c_i^{\gamma_{ij}}}{c_l^{\gamma_{il}}}} \quad (2.3-4)$$

q: Parameter des Modells: $K_j, \gamma_{ij}, \gamma_{il}, \beta_i, n, m, c_{i0}, v_i$

Nimmt man für das weitere an, daß das vorliegende Gesetz von r in seiner Form korrekt und die darin enthaltenen Parameter q und E' wahr sind, so wirkt sich eine Veränderung der unabhängigen Variablen ξ und T auf die abhängige Variable r in einer Weise aus, wie dies durch das totale Differential von (2.3-1) beschrieben ist

$$dr = g(\xi, q) \cdot \frac{\partial f(k_0, T, E')}{\partial T} dT + f(k_0, T, E') \cdot \frac{\partial g(\xi, q)}{\partial \xi} \cdot d\xi \quad (2.3-5)$$

Ersetzt man in (2.3-5) das Differential $\frac{\partial f(k_0, T, E')}{\partial T}$ durch die Ableitung von (2.3-2) nach ΔT , führt man außerdem (2.2.1-5) in (2.3-5) ein, und dividiert man durch (2.3-1), so erhält man (2.3-6)

$$\frac{\Delta r}{r} = \frac{E'}{T^2} \Delta T + \frac{1}{g(\xi, q)} \cdot \left| \frac{\partial g(\xi, q)}{\partial \xi} \right| \cdot \frac{LAc(i)}{|v_i|} \quad (2.3-6)$$

Da das nach (2.1.1-5) berechnete $d\xi$ einer Reaktion je nach der Reproduzierbarkeit der Konzentrations-Meßmethoden für die einzelnen Komponenten verschiedene Werte annehmen kann, so soll unter $d\xi$ in der Differenzenschreibweise $\Delta\xi$ entweder der kleinste (2.3-7) oder der Mittelwert aller $\Delta\xi^{(i)}$ der verschiedenen Komponenten einer Reaktion (2.3-8)

$$\Delta\xi = \left. \frac{LA^*c_{(i)}}{|v_i|} \right|_{\min} \quad (2.3-7)$$

$$\overline{\Delta\xi} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \Delta\xi^{(i)} = \frac{\sum_{i=1}^N \frac{LA^*c_{(i)}}{(|v_i|)}}{N} \quad (2.3-8)$$

N: Anzahl, der in einer Reaktion beteiligten Komponenten.

verstanden werden. Die getroffene Wahl sollte vermerkt werden.

Isoliert man aus (2.3-6) $\frac{\Delta T}{T} = L \Delta T$ so erhält man (2.3-9).

$$\left\{ \frac{\Delta r}{r} - \frac{1}{g(\xi, \underline{q})} \left| \frac{\partial g(\xi, \underline{q})}{\partial \xi} \right|_{\xi^*} \cdot \frac{LA^*c_{(i)}}{|v_i|} \right\} \cdot \frac{T}{E'} = \frac{\Delta T}{T} \quad (2.3-9)$$

Da die Größen $\frac{\Delta r}{r}$ und $\frac{\Delta T}{T}$ die relative Genauigkeit der Größen r und T darstellen, läßt sich nach (2.3-6) bei gegebenen $\frac{\Delta T}{T}$ und $LA c_{(i)}$ die relative Genauigkeit der berechneten Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen. Das $\frac{\Delta T}{T}$ setzt sich (2.3-6) aus zwei Termen zusammen:

$$\frac{\Delta T}{T} = \left(\frac{\Delta T}{T} \right)_{\text{Messung}} + \left(\frac{\Delta T}{T} \right)_{\text{Reaktion durch Nichtisothermie}} \quad (2.3-10)$$

Der Term, der durch die Messungenauigkeit der Meßeinrichtung und des Meßverfahrens beeinflusst wird, ist in der Regel bei exothermen Reaktionen wesentlich kleiner als der zweite Term (vgl. Abschnitt 5.2.4). Gelingt es die Reaktionswärme vollständig abzuführen, d.h. den Reaktor isotherm zu betreiben, so bestimmt die Genauigkeit der Konzentrationsmessung und der Temperaturmessung die Qualität der berechneten Reaktionsgeschwindigkeit.

Geht man von der Forderung aus, daß die berechnete Reaktionsgeschwindigkeit die relative Genauigkeit $L \Delta r = \frac{\Delta r}{r}$ haben muß, so ist bei gegebener analytischer Genauigkeit - repräsentiert durch L_{Ac} - die relative Genauigkeit der Temperaturmessung (i) nach (2.3-9) vorgeschrieben.

Vernachlässigt man die Unsicherheit der Temperaturmessung entsprechend (2.3-10), so läßt sich (2.3-9) im adiabatischen Betrieb mit (2.3-13) umformulieren zu

$$L \Delta r = \frac{\Delta r}{r} = \left[\frac{1}{g(\xi, q)} \right]_{\xi^*} \cdot \left| \frac{\partial g(\xi, q)}{\partial \xi} \right|_{\xi^*} + J \cdot \frac{E'}{T^2} \right] \cdot \Delta \xi \quad (2.3-11)$$

ξ^* : Entwicklungsstelle (in der Regel $\xi_{(2)}$)

bzw.

$$L \Delta r = \frac{\Delta r}{r} = \left[\frac{1}{g(\xi, q)} \right]_{\xi^*} \cdot \left| \frac{\partial g(\xi, q)}{\partial \xi} \right|_{\xi^*} + J \cdot \frac{E'}{T^2} \right] \cdot \frac{\Delta T_{\text{adiab.}}}{J}$$

mit

$$J_j = - \frac{\Delta H_{\text{Reaktion},j}}{\hat{C}_{p,\text{Gemisch}}} \quad (2.3-12)$$

d.h. in einer adiabatisch betriebenen Kreislaufapparatur (K.A.) ist jede auftretende Reaktionslaufzahldifferenz zwischen zwei Orten einer relativen Differenz der Reaktionsgeschwindigkeit proportional. Löst man (2.3-11) bei gegebener relativer Genauigkeit $L \Delta r$ nach $\Delta \xi$ auf, so läßt sich nach (2.3-7) bzw. (2.3-8) über die analytischen Grenzwerte $LA_{c(i)}$ die notwendige Reproduzierbarkeit der angewandten Meßverfahren (vgl. Kap. 6.1) für eine verlangte Genauigkeit von r berechnen.

$$\Delta T_{\text{adiab.}} = T - T_0 = J \cdot \Delta \xi \quad (2.3-13)$$

Laufen mehrere Reaktionen ab, so wird $T_{\text{adiab.}}$ durch (2.3-14) erhalten.

$$\Delta T_{\text{adiab.}} = \sum_{j=1}^K J_j \cdot \Delta \xi_j \quad (2.3-14)$$

Im homogenen Kreislaufreaktor treten die maximalen Konzentrationsdifferenzen bei den Punkten (E) und (2), beim heterogenen Kreislaufreaktor an den Punkten (E) und (A) auf. Dies führt natürlich dann zu einer entsprechenden Differenz der Reaktionsgeschwindigkeit, die einen bestimmten Prozentsatz $100 \cdot L \Delta r$ nicht überschreiten soll. Mit dem Kreislaufverhältnis $\phi_{\text{min},r}$ läßt sich dieser Grenzwert einhalten.

Ausgangspunkt für die folgende Betrachtung bildet die Gleichung (2.3-7). Die beobachtete Reaktionslaufzahldifferenz zwischen den Punkten (2) und (E) (homogener Kreislaufreaktor) und zwischen den Punkten (E) und (A) (heterogener Kreislaufreaktor) läßt sich durch zwei Effekte beschreiben: Reaktion bzw. Verdünnung am Mischpunkt N.

$$\xi_{(2)} - \xi_{(E)} = \Delta \xi = \underbrace{\frac{V_{R1} \cdot r(\xi, T)}{D_{(0)} \cdot (\varphi + 1)}}_{\text{Reaktion}} + \underbrace{\frac{V_{R2} \cdot r(\xi, T)}{D_{(0)} \cdot \varphi}}_{\text{Verdünnungs-
effekt an dem
Mischpunkt
Vor. } \xi_{(0)} = 0.} = \frac{1}{\varphi + 1} \cdot \xi_{(2)}$$

$$\text{Vor. } r(\bar{\xi}_{E1}, T) \approx r(\bar{\xi}_{12}, T)$$

(2.3-15)

Im homogenen Kreislaufreaktor ist $V_R = V_{R1} + V_{R2}$, V_{R1} das Teilvolumen zwischen $M \sim 1$, und V_{R2} das Teilvolumen zwischen $1 \sim 2$.

Im heterogenen Kreislaufreaktor ist $V_{R2} = 0$ und damit $V_R = V_{R1}$.

Aus (2.3-15) läßt sich $\varphi_{\min}$ durch Einsetzen in die Gleichungen (2.3-9) und (2.3-11) und Auflösen der erhaltenen Gleichungen gewinnen.

adiabatischer Betrieb (2.3-11):

$$\varphi_{\min} = \frac{\left[\frac{1}{g(\xi, q)} \Big|_{\xi^*} \cdot \left| \frac{\partial g(\xi, q)}{\partial \xi} \right|_{\xi^*} + J \cdot \frac{E'}{T^2} \right] \cdot \xi^*}{L \Delta r} - 1 \quad (2.3-16)$$

nichtadiabatischer Betrieb (2.3-9):

$$\varphi_{\min} = \frac{\frac{1}{g(\xi, q)} \Big|_{\xi^*} \cdot \left| \frac{\partial g(\xi, q)}{\partial \xi} \right|_{\xi^*}}{L \Delta r - \frac{E'}{T} \cdot L \Delta T} \cdot \xi^* - 1 \quad (2.3-17)$$

Die Verwendung des mittleren Teils der Formel (2.3-15) führt zu wesentlich komplizierteren Ausdrücken.

Besitzt das untersuchte Reaktionssystem keinerlei Reaktionsenthalpie - H_{Reaktion} , so wirken sich Störungen der Reaktortemperatur nur mäßig aus. Ist die Reaktionsenthalpie negativ (exotherme Reaktion) so führen Störungen der Reaktortemperatur aufgrund des Arrhenius-Ansatzes (2.3-2) zu einer Aufheizung des Systems. In einem Reaktionssystem steigt bei einer Temperaturerhöhung durch eine äußere Störung die Reaktionsgeschwindigkeit so lange an, bis das Gemisch an den reagierenden Komponenten verarmt und so die Wärmeentwicklung und die Wärmeabfuhr wieder ins Gleichgewicht kommt.

Der Wärmeaustausch mit der Umgebung liegt im Realfall zwischen den beiden denkbaren Grenzfällen: Vollständiger Wärmeaustausch durch die Wand (isothermer Betrieb) und kein Wärmetausch durch die Reaktorwand, sondern ausschließlicher Wärmetransport durch Konvektion (adiabatische Betriebsweise).

Der Realfall ist schwieriger zu rechnen, deshalb begnügt man sich meistens beim Aufstellen von Kriterien mit den isothermen oder adiabatischen Sonderfällen. Auch beim Aufstellen eines Kriteriums für die zulässige Temperatur-Differenz bei gegebener Reaktionsgeschwindigkeitsdifferenz wird deshalb adiabatischer Betrieb vorausgesetzt. Man liegt mit seinen weiteren Betrachtungen auf der sicheren Seite der Abschätzung, wenn es gelingt zusätzlich Teile der Reaktionswärme abzuführen.

In der Umgebung des Mischpunktes M des Kreislaufreaktors (Abb. 2.1) gilt bei angenommener konstanter spezifischer Wärme C_p des Reaktionsgemisches die Enthalpiebilanz (2.3-18)

$$D_{(0)} \cdot C_p \cdot (T_{(0)} - T^*) + D_{(2)} \cdot C_p \cdot (T_{(2)} - T^*) = (T_{(E)} - T^*) \cdot C_p \cdot (D_{(0)} + D_{(2)})$$

$$T^*: \text{Bezugstemperatur} \quad (2.3-18)$$

oder wegen (2.1.1-1)

$$T_{(2)} = T_{(E)} \cdot \frac{1 + \Psi}{\Phi} - \frac{T_{(0)}}{\Phi} \quad (2.3-19)$$

Zwischen $T_{(2)}$ und $T_{(E)}$ besteht über die Rückführschleife (1 $\rightarrow$ M) eine zusätzliche Beziehung (2.3-20)

$$T_{(2)} = T_{(E)} + \Delta T_{\text{Reaktion}} - T_W \quad (2.3-20)$$

Mit dem Term ΔT_W wird der Einfluß des Wärmetausches erfaßt, hierbei ist $\Delta T_W < 0$ Kühlung, $\Delta T_W > 0$ Heizung des Systems, und $\Delta T_W = 0$ die adiabatische Betriebsweise.

Durch Gleichsetzen von (2.3-19) und (2.3-20) erhält man den gesuchten Zusammenhang

$$\varphi_{\min,r} = \frac{T_{(E)} - T_{(O)}}{\Delta T_{\text{Reaktion}} - \Delta T_W} \quad (2.3-21)$$

Im heterogenen Reaktor (Abb. 2.3) sind die Verhältnisse nicht ganz so einfach. Da sich die Reaktionen nur an der Katalysatoroberfläche abspielen, kann die Reaktionstemperatur am Ende der Katalysatorschicht $T_{(A)}$ nur durch eine Begleitheizung bis zum Punkt (2) gehalten werden, oder man nimmt ein Abkühlen des Reaktionsmediums durch die Umgebung in Kauf. Ebenso ist für die Strecke (M) bis zum Katalysatorbett-Anfang eine Begleitheizung oder eine Vorerhitzung erforderlich, damit das Reaktionsgemisch am Anfang des Katalysatorbettes die gewünschte Reaktionstemperatur hat.

Werden Reaktionssysteme untersucht, die bei einer hohen Temperatur ablaufen, so macht häufig die Förderung der heißen Gase Schwierigkeiten. Diese werden durch eine Zwischenkühlung umgangen. Da sich $T_{(E)}$ von $T_{(A)}$ wenig unterscheiden soll, kann eine Aufheizung und Abkühlung des Fluidstromes durch einen Gegenstrom Wärmetauscher vorgenommen werden (Abb. 2.4).

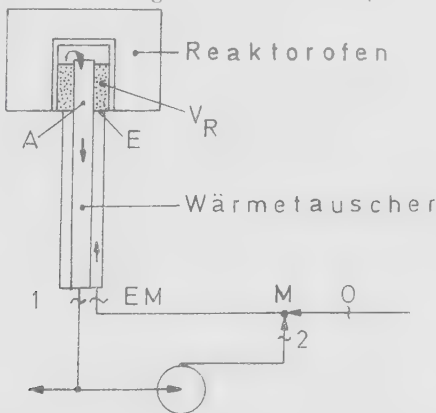


Abb. 2.4 Kreislauffreaktor mit Gegenstrom-Wärmetauscher

Die geringen Differenzen in der Energiebilanz, die durch die Unterschiede von $T_{(E)}$ und $T_{(A)}$ und sonstige Verluste entstehen, müssen durch eine zusätzliche Heizung bzw. Kühlung ausgeglichen werden. Stellt man für diesen Gegenstrom-Wärmeaustauscher die idealisierten Energiebilanzen auf (2.3-22), (2.3-23), (2.3-24) so läßt sich für den Mischpunkt eine neue Enthalpiebilanz formulieren (2.3-25) analog (2.3-19)

$$+(1+\varphi) \cdot D_{(O)} \cdot C_p \cdot (T_{(E)} - T_{(EM)}) = Q_{EME} > 0 \quad \text{Zufuhr} \quad (2.3-22)$$

$$-(1+\varphi) \cdot D_{(O)} \cdot C_p \cdot (T_{(A)} - T_{(1)}) = Q_{A1} < 0 \quad \text{Kühlung} \quad (2.3-23)$$

$$T_{(A)} = T_{(E)} + \Delta T_{\text{Reaktion}} - \Delta T_W \quad (2.3-24)$$

$$T_{(2)} = T_{(1)} = T_{(EM)} \cdot \frac{1+\varphi}{\varphi} - \frac{T_{(O)}}{\varphi} \quad (2.3-25)$$

Löst man (2.3-22) nach $T_{(EM)}$ und (2.3-23) nach $T_{(A)}$ auf, so kann unter Beachtung von $T_{(1)} = T_{(2)}$ (2.3-24) umformulieren zu

$$T_{(2)} + \frac{|Q_{A1}|}{(1+\varphi) \cdot D_{(O)} \cdot C_p} = T_{(EM)} + \frac{|Q_{EME}|}{(1+\varphi) \cdot D_{(O)} \cdot C_p} + \Delta T_{\text{Reaktion}} - \Delta T_W \quad (2.3-26)$$

Berücksichtigt man $|Q_{A1}| \approx |Q_{EME}|$, ferner für den adiabatischen Betriebsfall $\Delta T_W = 0$ und $\Delta T_{\text{Reaktion}} = \Delta T_{\text{adiab.}}$ so läßt sich (2.3-26) nach $T_{(2)}$ auflösen (2.3-27)

$$T_{(2)} = T_{(EM)} + \Delta T_{\text{adiab.}} \quad (2.3-27)$$

Durch Gleichsetzen mit (2.3-25) und auflösen nach dem Kreislaufverhältnis φ kann man den gesuchten Zusammenhang erhalten (2.3-28)

$$\varphi_{\min,r} = \frac{T_{(EM)} - T_{(0)}}{\Delta T_{\text{adiab.}}} \quad (2.3-28)$$

Läßt man $T_{(EM)}$ gegen $T_{(E)}$ gehen, so erhält man wieder die Beziehung (2.3-21).

Mit Hilfe von (2.3-28) bzw. (2.3-21) läßt sich die maximal zulässige Zulauftemperatur berechnen. Dabei wird der ungünstige Fall einer adiabatischen Reaktionsführung zugrunde gelegt. Bei Unterschreiten der Zulauftemperatur $T_{(0)} < T_{(0)\max}$ findet keine Aufheizung des Systems bei exothermen Reaktionen statt.

Die bisher abgeleiteten Beziehungen gelten nur für eine einzige Reaktion. Versucht man die Gleichungen für ein komplexes Reaktionssystem zu entwickeln, so erhält man ein lineares Gleichungssystem. Alle Gleichungen (2.3-9) sind im adiabatischen Betrieb über den Term $\frac{E'_j}{T} \cdot \Delta T_{\text{adiab.}}$ und die Terme $\Delta \xi_j$ miteinander gekoppelt.

$$\left. \frac{\Delta r_j}{r_j} \right|_{\xi^*} = \frac{1}{g_j(\xi, q)} \cdot \left| \left| \sum_{l=1}^K \frac{\partial g_j(\xi, q)}{\partial \xi_l} \right| \right|_{\xi^*} \cdot \Delta \xi_l + \frac{E'_j}{T^2} \cdot \Delta T_{\text{adiab.}} \quad (2.3-9)$$

ξ^* : Entwicklungsstelle

Das lineare Gleichungssystem enthält K Einzelgleichungen, die simultan gelöst werden müßten. Zur Vereinfachung wird zur Matrixenschreibweise übergegangen und folgende Abkürzungen vereinbart:

$$\frac{1}{g_j(\underline{\xi}, \underline{q})} \left| \begin{array}{c} \cdot \\ \frac{\partial g_j(\underline{\xi}, \underline{q})}{\partial \xi_1} \end{array} \right|_{\underline{\xi}^*} : = F_{j1}(\underline{\xi}, \underline{q}) \left| \begin{array}{c} \cdot \\ \frac{\partial g_j(\underline{\xi}, \underline{q})}{\partial \xi_1} \end{array} \right|_{\underline{\xi}^*}$$

$F_{j1}(\underline{\xi}, \underline{q})$	Element von	$\underline{F}(\underline{\xi}, \underline{q})$	
$\frac{\Delta r_j}{r_j}$	Element von	$\underline{\Delta r}$	
E'_j	Element von	$\underline{E}'$	
$d \xi_1$	Element von	$d \underline{\xi}$	
J_j	Element von	$\underline{J}$	
ξ_1^*	Element von	$\underline{\xi}^*$	(2.3-29)

Das nach $\Delta \xi$ aufzulösende Gleichungssystem hat dann unter Beachtung von (2.3-14) die Form

$$\underline{L} \underline{\Delta r} = \frac{\underline{\Delta r}}{\underline{r}} = \underline{F}(\underline{\xi}, \underline{q}) \left| \begin{array}{c} \cdot \\ \frac{\partial g_j(\underline{\xi}, \underline{q})}{\partial \xi_1} \end{array} \right|_{\underline{\xi}^*} \cdot \underline{\Delta \xi} + \frac{\underline{E}}{T^2} \cdot \underline{\Delta \xi}^T \cdot \underline{J} \quad (2.3-30)$$

Durch Umformungen erhält man schließlich (2.3-31). Dieses Gleichungssystem wird mit dem Gaußschen Algorithmus gelöst.

$$\underline{L} \underline{\Delta r} = \underline{\Delta \xi}^T \cdot (\underline{F}^T(\underline{\xi}, \underline{q}) + \underline{J} \cdot \frac{\underline{E}}{T^2}) = \underline{\Delta \xi}^T \cdot \underline{W}^T = \underline{W} \cdot \underline{\Delta \xi} \quad (2.3-31)$$

Aus dem gefundenen Lösungsvektor $\underline{\Delta \xi}$ wird mit Hilfe von (2.3-14) die adiabatische Temperaturerhöhung ermittelt.

Mit der Gleichung (2.3-30) läßt sich bei einer gegebenen relativen Genauigkeit und adiabatischer Betriebsführung ein maximal zulässiges $\underline{\Delta \xi}$ berechnen, das in dem Reaktor beobachtet werden kann. Über die Beziehung (2.3-32)

$$\sum_{j=1}^K \Delta \xi_j \cdot v_{ij} = \Delta c_i \quad (2.3-32)$$

läßt sich dann die Konzentrationsdifferenz jeder Komponente zwischen den Punkten E und 2, bzw. E und A berechnen.

Die kleinste dieser N Konzentrationsdifferenzen wird in die Beziehung des minimalen konzentrationsbezogenen Kreislaufverhältnisses $\varphi_{\min, c}$ (2.1.1-12) eingesetzt und so das reaktionsgeschwindigkeitsbezogene minimale Kreislaufverhältnis erhalten.

Berechnet man über (2.3-14) die adiabatische Temperaturerhöhung $\Delta T_{\text{adiab.}}$ so läßt sich aus (2.3-21) bzw. (2.3-28) die maximal zulässige Zulauftemperatur $T_{(0)}$ bzw. $T_{(EM)}$ bestimmen.

2.4 Temperaturbezogenes minimales Kreislaufverhältnis $\varphi_{\min,T}$

Von Luft et al.[2.5] stammt der Vorschlag ein temperaturbezogenes minimales Kreislaufverhältnis $\varphi_{\min,T}$ zu formulieren. Die in der Arbeit angegebene Beziehung wird häufig zitiert, sie stellt aber nur einen Sonderfall für ein spezielles Reaktionssystem dar. Wie schon im Abschnitt 2.3 erwähnt wurde, wird die Temperaturmessung nur deshalb vorgenommen, um den Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit festzuhalten.

Aus den vorausgegangenen Abschnitten 2.1 und 2.3 übernimmt man die Gleichungen (2.1.1-6) und (2.3-14)

$$\sum_{j=1}^K \xi_j(x) \cdot v_{ij} = c_i(x) - c_i(0) = U_i(x) \cdot c_i(0) \quad (2.1.1-8)$$

$$\Delta T_{\text{adiab.}} = \sum_{j=1}^K J_j \cdot \Delta \xi_j = \sum_{j=1}^K \Delta T_{\text{adiab.,j}} \quad (2.3-14)$$

$$J_j = - \frac{\Delta H_{\text{Reaktion,j}}}{\hat{C}_{p,\text{Gemisch}}} \quad (2.3-12)$$

Im homogenen Kreislaufreaktor besteht zwischen den Punkten (E) und (2), im heterogenen Kreislaufreaktor zwischen den Punkten (E) und (A) die maximale(n) Konzentrationsdifferenz(en) und Umsatzgraddifferenz.

Aus (2.1.1-7)

$$U_{(E)} = \varphi \cdot (U_{(2)} - U_{(E)}) = \varphi \cdot \Delta U \quad (2.1.1-10)$$

läßt sich mit (2.1.1-6), (2.3-14) und (2.3-12) die Beziehung (2.4-1) für eine einzige Reaktion ableiten.

$$\Delta T_{\text{adiab.}} = - \frac{\Delta H_{\text{Reaktion}} \cdot c_{i(0)} \cdot U_{i(E)}}{\hat{C}_p \cdot v_i \cdot \varphi} \quad (2.4-1)$$

Wird die Konzentration $c_{i(0)}$ in Molenbruch-Einheiten nach (2.4-2) angegeben, $U_{(E)}$ durch $U_{(2)}$ nach (2.1.1-10) ersetzt so liegt die Formel (2.4-3) vor, die von Luft [2.5] mit den Parametern $v_i = 1$, $c_{(0)} = 1$, nach φ aufgelöst (2.4-3) mitgeteilt wurde.

$$x_{i(0)} = \frac{c_{i(0)}}{\sum_{i=1}^N c_{i(0)}} = \frac{c_{i(0)}}{c_{(0)}} \quad (2.4-2)$$

$$\varphi_{\min, T} = - \frac{\Delta H_{\text{Reaktion}} \cdot x_{i(0)} \cdot c_{(0)} \cdot U_{(2)}}{\hat{C}_p \cdot v_i \cdot \Delta T_{\text{adiab.}}} - 1 \quad (2.4-3)$$

Das nach (2.4-3) berechnete Kreislaufverhältnis ist nur bei adiabatisch betriebenen Kreislaufreaktoren sinnvoll.

Wird der Kreislaufreaktor polytrop betrieben, d.h. liegt er in seinem Wärmeabfuhrverhalten zwischen den isothermen und adiabatisch betriebenen Kreislaufreaktoren so muß das gesuchte minimale Kreislaufverhältnis in dem Intervall liegen, das durch die Grenzfälle $\varphi_{\min, T, \text{adiab.}}$ und $\varphi_{\min, c}$ charakterisiert ist.

Da es sich nur um eine Abschätzung von $\varphi_{\min}$ handelt, reicht es aus, wenn der größte von den beiden Werten im weiteren verwendet wird.

$\Delta T_{\text{adiab.}}$ wird entweder willkürlich vorgegeben, oder wie in dieser Arbeit aus einer vorgegebenen relativen Genauigkeits-schranke $L \Delta r$ für die Reaktionsgeschwindigkeit aus (2.4-4) entwickelt.

$$L \Delta r = \frac{\Delta r}{r} = \frac{r_{T+\Delta T} - r_T}{r_T} = \frac{(\partial r / \partial T) dT}{r_T} = \frac{E'}{T^2} dT = \frac{E'}{T^2} \cdot \Delta T_{ad.}$$

(2.4-4)

Auch hier wird zur Vereinfachung ein Arrhenius'scher Ansatz für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (vgl. Bemerkung S. 24) vorausgesetzt.

Laufen mehrere Reaktionen gleichzeitig ab, so hat (2.4-4) die Form

$$L \Delta r_j = \frac{E'_j}{T^2} \cdot \Delta T_{ad.j} \quad (2.4-5)$$

Durch Summation kann dann $\Delta T_{ad.}$ erhalten werden.

$$\Delta T_{ad.} = \sum_{j=1}^K \Delta T_{ad.j} = T^2 \cdot \sum_{j=1}^K \frac{1}{E'_j} \cdot L \Delta r_j \quad (2.4-6)$$

Versucht man dieses Konzept der Ableitung auf mehrere Reaktionen zu übertragen, so stößt man wieder auf Schwierigkeiten. Es läßt sich zwar ein Ausdruck (2.4-7) formulieren, der leider aber nur begrenzt verwendbar ist.

$$\varphi_{\min,T} = \frac{c_{i(0)} \cdot U_{i(2)}}{\hat{C}_p} \cdot \frac{\sum_{j=1}^K \frac{-\Delta H_{R,j}}{v_{i,j}}}{\sum_{j=1}^K \Delta T_{ad.j}} - 1 \quad (2.4-7)$$

Zwar kann $\Delta T_{ad.} = \sum_{j=1}^K \Delta T_{ad.j}$ nach (2.4-6) berechnet werden,

aber die Größe $U_{i(2)}$ ist nur unter einschränkenden Bedingungen - a priori - leicht zugänglich. Unter der Voraussetzung $\varphi_{\min,T} \rightarrow \infty$, d.h. Vorliegen von Rührkesselbedingungen, kann U durch simultane

Lösung von K-Materialbilanzen des Rührkessels erhalten werden.

Für die nachträgliche Beurteilung - a posteriori - ist das Kriterium (2.4-3) und (2.4-7) gut geeignet, da dann der Umsatzgrad U bekannt ist und die gemessene adiabatische Temperaturerhöhung vorliegt.

2.5 Vergleich der einzelnen Kriterien für ein minimales Kreislaufverhältnis

Die in den Abschnitten 2.1 und 2.4 behandelten minimalen Kreislaufverhältnisse lassen sich durch eine Reihe von Umformungen ineinander überführen.

$$\varphi_{\min, c} = \frac{c_i(2) - c_i(0)}{LA \cdot c_{(i)}} - 1 = \frac{c_i(2) - c_i(0)}{\Delta c_{(i)}} - 1 =$$

↑
↑

Für Reaktanden und Produkte definiert (2.1.1-11) nur für Reaktanden definiert (2.1.1-12)

$$= \frac{c_i(0) \cdot U_i(2)}{\Delta c_{(i)}} - 1 = \varphi_{\min, U} = \frac{c_i(2) - c_i(0)}{\sum_{j=1}^K v_{i,j} \cdot \xi_j} - 1 =$$

↑
↑

(2.1.1-8)

$$= \frac{c_i(0) \cdot U_i(2)}{\hat{C}_p} \cdot \frac{\sum_{j=1}^K \Delta H_{R,j}}{\sum_{j=1}^K \Delta T_{ad,j}} - 1 = \frac{-c_i(0) \cdot U_i(2) \cdot \Delta H_R}{\hat{C}_p \cdot \Delta T_{adiab.} \cdot v_i} - 1 = \varphi_{\min, T}$$

↑
↑
↑

(2.4-7) nur eine Reaktion (2.4-3)

Besteht zwischen $L \Delta U$ und $LA \cdot c_{(i)}$ der Zusammenhang $LA \cdot c_{(i)} / L \Delta U = c_i(0)$, so sind $\varphi_{\min, c}$ und $\varphi_{\min, U}$ gleich groß. Das minimale Kreislaufverhältnis $\varphi_{\min, T}$ gilt nur für adiabatisch betriebene Kreislaufreaktoren.

2.5.1 Temperaturbezogenes minimales Kreislaufverhältnis

Das temperaturbezogene minimale Kreislaufverhältnis $\varphi_{\min,T}$ berücksichtigt nur die Temperaturänderung durch Reaktion und vernachlässigt den Einfluß der Zulauftemperatur $T_{(0)}$ des Frischfluids auf $\varphi_{\min}$. Diese Nichtbeachtung wirkt sich dann gravierend aus, wenn Reaktionssysteme untersucht werden, die keinerlei oder eine sehr geringe Reaktionsenthalpie aufweisen, aber dennoch extrem temperatursensitiv, d.h. sehr hohe Aktivierungsenergien haben und bei denen sich die Temperaturen von Kreislauffluid und Frischfluid sehr stark unterscheiden. Diese hohen Aktivierungsenergien beobachtet man z.B. bei biochemischen Denaturierungsreaktionen von Proteinen [2.6].

2.5.2 Konzentrationsbezogenes minimales Kreislaufverhältnis

Im weiteren soll der Zusammenhang von den beiden minimalen Kreislaufverhältnissen $\varphi_{\min,c}$ und $\varphi_{\min,r}$ untersucht werden.

Löst man (2.1.1 - 17) nach $\xi^* = \xi_{(2)}$ auf und ersetzt $\xi_{(2)}$ durch einen umgeformten Ausdruck von (2.1.1-11) so gilt

$$(\varphi_{\min,r}+1) \cdot (L\Delta r - \frac{E'}{T^2} \cdot \Delta T) = \frac{1}{g(\xi, \underline{q})} \cdot \left| \frac{\partial g(\xi, \underline{q})}{\partial \xi} \right| \cdot \frac{LA c_{(i)}}{v_i} \cdot (\varphi_{\min,c}+1) \quad (2.5.2-1)$$

Beschränkt man sich auf isotherme Reaktionen so ist $\Delta T = 0$ und führt man $LA c_{(i)}$ auf $\Delta \xi$ mit (2.3-7) bzw. (2.3-8) zurück, so erhält man schließlich

$$\frac{L\Delta r}{\frac{1}{g(\xi, \underline{q})} \cdot \left| \frac{\partial g(\xi, \underline{q})}{\partial \xi} \right|_{\xi^*} \cdot \Delta \xi} = \frac{\varphi_{\min,c} + 1}{\varphi_{\min,r} + 1} \quad (2.5.2-2)$$

Der Nenner der linken Seite stellt das Verhältnis von $\Delta g(\xi, q)/g(\xi, q)$ dar. Betrachtet man eine Reaktion 1. Ordnung so ist dieses Verhältnis identisch mit dem Wert $L \Delta r$, d.h. $\varphi_{\min, c}$ und $\varphi_{\min, r}$ unterscheiden sich im isothermen Fall nicht. Bei Reaktionsordnungen $n > 1$ führt die reaktionslaufzahlenabhängige Steigung der Kurve $g(\xi, q)$ zur Aussage, daß im allgemeinen im isothermen Fall $\varphi_{\min, r} > \varphi_{\min, c}$ ist. (Vor. das partielle Differential wird mit der Differenz der Reaktionslaufzahlen multipliziert).

2.5.3 Reaktionsgeschwindigkeitsbezogenes minimales Kreislaufverhältnis $\varphi_{\min, r}$

In dem hier vorgestellten Kriterium wird die relative Genauigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit zuerst festgelegt und anschließend durch Vorgabe der relativen Genauigkeit der Konzentrationsmessung die relative Genauigkeit der Temperatur-Angaben vorgeschrieben.

Zusammen mit der Reaktionstemperatur läßt sich dann die notwendige Auflösung der Temperaturmeßeinrichtung angeben. Hierbei sollte das Meßverfahren eine Auflösungsgrenze haben, die sich um den Faktor zehn von der Größe des Meßeffektes unterscheidet [2.7].

Bei mehreren Reaktionen läßt sich unter der Voraussetzung der adiabatischen Betriebsweise über den $d\xi$ -Vektor (2.3-30) eine adiabatische Temperaturerhöhung berechnen.

Mit Hilfe von (2.3-32) kann ein Satz von N Konzentrationsdifferenzen erzeugt werden, dessen kleinster Wert zur Berechnung von $\varphi_{\min, r}$ verwandt wird.

2.6 Bestimmung des maximal zulässigen Druckverlustes in einem heterogenen Kreislaufreaktor.

Da die Reaktionsgeschwindigkeit r eine Funktion des herrschenden Gesamtdruckes P sein kann, darf sich der Gesamtdruck zwischen zwei extremen Punkten in dem System nur um ΔP^* unterscheiden, damit die relative Differenz der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen diesen Punkten den vorgegebenen Grenzwert $L \Delta r$ nicht überschreitet.

Beim Betrieb eines Kreislaufreaktors treten im homogenen Reaktor nur durch das strömende Fluid Druckverluste auf. Im allgemeinen kann man davon ausgehen, daß im homogenen Kreislaufreaktor die Druckverluste, die durch das Rohrsystem und die Viskosität des Fluids verursacht werden, so gering sind, daß sie nicht berücksichtigt werden brauchen.

Im heterogenen Kreislaufreaktor ist der Druckverlust größer als im homogenen Kreislaufreaktor, deshalb kann sich der Einfluß des Druckverlustes auf drei Gebieten bemerkbar machen:

1. Veränderung des Partialdruckes einzelner Komponenten durch Erhöhung des Gesamtdruckes im Katalysatorbett durch Strömungswiderstände (Gilt auch im homogenen Reaktor).
2. Veränderung des Übergangszustandes, d.h. Veränderung der Aktivierungsenergie. [2.14]
3. Verschiebung der Gleichgewichtslage.

Punkt 2 spielt, falls nicht extrem große Druckabfälle längs der Kontaktschicht beobachtet werden, keine Rolle; ebenso nicht der Punkt 3, da der Kreislaufreaktor in der Regel nicht im Gleichgewichtszustand betrieben wird.

Unter diesen Voraussetzungen kann der allgemeine Ansatz*) für die Reaktionsgeschwindigkeit nach dem Druck differenziert werden und so verhältnismäßig einfach ein Kriterium für den maximal zulässigen Druckverlust abgeleitet werden.

$$\begin{aligned} \frac{d}{dP} (r(\xi, T)) &= \frac{d}{dP} (k(T) \cdot g(\xi)) = k(T) \cdot \sum_{i=1}^N \frac{\partial g(\xi)}{\partial \xi} \cdot \frac{\partial \xi}{\partial c_i} \cdot \frac{d c_i}{dP} = \\ &= k(T) \cdot \sum_{i=1}^N \frac{\partial \tilde{g}(c)}{\partial c_i} \cdot \frac{d c_i}{dP} \quad (2.6-1) \end{aligned}$$

Betrachtet man mehrere - auch nicht volumenbeständige Reaktionen - so läßt sich über die Formeln (2.6-2)

$$\begin{aligned} c_i &= c_{i(0)} + \sum_{j=1}^K v_{ij} \cdot \xi_j \\ c &= c_0 + \sum_{j=1}^K \bar{v}_j \xi_j \\ c_0 &= \sum_{j=1}^N c_{i(0)} \quad \bar{v}_j = \sum_{i=1}^N v_{ij} \quad (2.6-2) \\ x_i &= \frac{c_i}{c} \\ c_i &= x_i \cdot \frac{P}{R \cdot T} \quad (\text{gilt nur für ideale Gase}) \end{aligned}$$

leicht der gewünschte Ausdruck für $\frac{dc_i}{dP}$ ableiten

$$\frac{dc_i}{dP} = \frac{c_{i(0)}}{c_0} + \frac{c_i \cdot \sum_{j=1}^K \sum_{i=1}^N v_{ij} \cdot \xi_j}{P \cdot (c_0 + \sum_{j=1}^K \sum_{i=1}^N v_{ij} \cdot \xi_j)} \quad (2.6-3)$$

Schreibt man nun wieder einen Grenzwert für das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten mit und ohne Druckeinfluß nach (2.6-4) vor

*) siehe Einschränkung Seite 24

$$L \Delta r_j = \frac{r_j(\xi, T) - r_j(\xi, T)_{\text{Druck}}}{r_j(\xi, T)} \quad (2.6-4)$$

so kann man, indem man die Differenz der Reaktionsgeschwindigkeiten durch das Produkt aus Druckabfall ΔP und $\frac{d}{dP}(r(\xi, T))$ ausdrückt und (2.6-3) berücksichtigt ein Druckkriterium erhalten.

$$\begin{aligned} r_j(\xi, T) \cdot L \Delta r_j \\ \Delta P_j = \Delta P_j = \frac{r_j(T) \cdot \sum_{i=1}^N \frac{\partial g_j(c_i)}{\partial c_i} \cdot \left(\frac{c_i(0)}{c_0} + \frac{c_i \cdot \sum_{j=1}^K \sum_{i=1}^N v_{ij} \cdot \xi_j}{P \cdot (c_0 + \sum_{j=1}^K \sum_{i=1}^N v_{ij} \cdot \xi_j)} \right)}{r_j(\xi, q) \cdot L \Delta r_j} = \\ = \frac{\sum_{i=1}^N \frac{\partial g_j(c_i)}{\partial c_i} \cdot \left(\frac{c_i(0)}{c_0} + \frac{c_i \cdot \sum_{j=1}^K \sum_{i=1}^N v_{ij} \cdot \xi_j}{P \cdot (c_0 + \sum_{j=1}^K \sum_{i=1}^N v_{ij} \cdot \xi_j)} \right)}{(2.6-5)} \end{aligned}$$

Man erhält $K \Delta P_j$ -Angaben, deren kleinster Wert in den weiteren Berechnungen verwendet wird.

Nur der kleinste nach (2.6-5) berechnete Druckverlust $\Delta P_j \Big|_{\text{max.}}$ ist

nach der geforderten relativen Genauigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitsangaben zulässig, dann haben alle Reaktionsgeschwindigkeitsangaben mindestens die relative Genauigkeit $L \Delta r$. Hierbei wird vorausgesetzt, daß alle anderen Kriterien garantieren, daß die relative Genauigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit $L \Delta r$ durch die im Versuch zu realisierenden Betriebsparameter nicht verschlechtert wird.

2.7 Bestimmung des maximal zulässigen Reaktorquerschnitts im heterogenen Kreislaufreaktor.

Minimal notwendige Strömungsgeschwindigkeit zur Verhinderung der Filmdiffusion beim heterogenen Kreislaufreaktor.

In heterogenen Kreislaufreaktoren darf eine minimale Fluidströmungsgeschwindigkeit nicht unterschritten werden, da sich sonst eine stagnierende Grenzschicht an der Katalysatoroberfläche ausbildet und dadurch Stoff- und Wärmetransport behindert werden. Falls diese Transportvorgänge die langsamsten Schritte in dem Ablauf des Reaktionssystems darstellen, wird die gemessene Kinetik grundlegend verfälscht.

In den bisherigen Kriterien sind Berechnungsvorschriften für Grenzwerte von $\varphi_{\min}$ und $V_{R,\max}$ angegeben worden. Über die Gestalt des heterogenen Reaktorvolumens sind noch keine Angaben gemacht worden. Gelingt es ein Kriterium für eine minimale Leerraumgeschwindigkeit abzuleiten, so läßt sich aus $V_{R,\max}$, $\varphi_{\min}$ und $D_{(o)}$ ein maximaler zulässiger Reaktorquerschnitt berechnen, bei dem die gerade noch zulässige minimale Strömungsgeschwindigkeit erreicht wird.

Es seien auch hier radiale Konzentrations- und Temperaturgradienten ausgeschlossen.

In den bisher bekannt gewordenen Reaktorkonstruktionen wird der wirksame Reaktorquerschnitt als festvorgegebene Größe betrachtet. Läßt man diese Einschränkung fallen indem man passend gewählte Verdrängerrohre als querschnittsveränderte Bauteile in den Reaktor einführt, so muß der maximal zulässige Querschnitt (mit dem minimalsten Druckverlust) gefunden werden, bei dem die Filmdiffusion gerade noch keine Rolle spielt.

Ausgangspunkt für die folgenden Rechnungen ist ein einziges kugelförmiges isoliertes Teilchen, das vom Fluidstrom umströmt wird. Dieses Teilchen ist von einer Grenzschicht umgeben, die sich in ihren Eigenschaften von den Eigenschaften des Hauptstromes be-

züglich Konzentration der Komponenten und der Temperatur unterscheidet. An der Grenze zum Hauptstrom sind die Konzentrationen der Reaktanden höher, dies trifft auch bei endothermen Reaktionen für die Temperatur zu. [2.11]

In der Regel werden nur die Konzentrationen im Hauptstrom gemessen und diese gemessenen Konzentrationen mit der Reaktionsgeschwindigkeit r korreliert. Um die Schwierigkeiten, die sich aus der in der Regel nicht leicht meßbaren Oberflächenkonzentration ergeben, zu umgehen, definiert man einen Wirkungsgrad η_{Film} als das Verhältnis von gemessener Reaktionsgeschwindigkeit zu Oberflächenbedingungen zur Reaktionsgeschwindigkeit unter Hauptstrombedingungen [2.20].

Dieser Wirkungsgrad η_{Film} ist durch (2.7-0) mit der bisher gebrauchten relativen Reaktionsgeschwindigkeitsdifferenz $L \Delta r$ verbunden.

$$\frac{\Delta r_{\text{Hauptstrom - Oberfläche}}}{r_{\text{Hauptstrom}}} = L \Delta r = 1 - \eta_{\text{Film}} \quad (2.7-0)$$

Gibt man sich für $L \Delta r$ einen bestimmten Grenzwert $L \Delta r^*$ vor, so kann man fragen, welche Fluidströmungsgeschwindigkeit notwendig ist damit die Konzentrations- bzw. Temperaturgradienten diesen Grenzwert nicht überschreiten.

Nähert man die Reaktionsgeschwindigkeit am äußeren Rand der Grenzschicht durch eine Taylorentwicklung - unter Vernachlässigung von Termen höherer Ordnung - an (Entwicklungsstelle: Reaktionsgeschwindigkeit an der Oberfläche - Index:s) so gilt für mehrere Reaktionen:

$$r_j(\underline{\xi}, T) = r_j(\underline{\xi}, T)_s + \sum_{l=1}^K r'_{j\xi_l}(\underline{\xi}, T) \Big|_s \cdot d\xi_l + r'_{jT}(\underline{\xi}, T) \Big|_s \cdot dT \quad (2.7-1)$$

mit

$$r'_{j\xi_1}(\underline{\xi}, T) \Big|_s = \sum_i^N \frac{\partial r_j(c_i, T)}{\partial c_i} \cdot \frac{\partial c_i}{\partial \xi_1} \Big|_s = \sum_i^N r'_{jc_i} \frac{\partial c_i}{\partial \xi_1} \Big|_s \quad (2.7-2)$$

$$r'_{jT}(\underline{\xi}, T) \Big|_s = \frac{\partial r_j(\underline{\xi}, T)}{\partial T} \Big|_s = \frac{E_j}{R \cdot T^2} \cdot r_j(\underline{\xi}, T) \Big|_s \quad (2.7-3)$$

und

$$c_i = c_{i0} + \sum_{l=1}^K v_{il} \xi_l \quad (2.7-4)$$

K: Anzahl der Reaktionen j

Hierbei wird für die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ein Arrhenius'scher Ansatz vorausgesetzt.

Dividiert man die Differenz von $r_j(\underline{\xi}, T)$ und $r_j(\underline{\xi}, T) \Big|_s$ durch $r_j(\underline{\xi}, T) \Big|_s$ und summiert, so liegt in (2.7-5) schon ein wichtiges Teilergebnis vor

$$\sum_{j=1}^K \frac{r_j(\underline{\xi}, T) - r_j(\underline{\xi}, T) \Big|_s}{r_j(\underline{\xi}, T) \Big|_s} = \sum_{j=1}^K L \Delta r_j = \sum_{j=1}^K \frac{\sum_{l=1}^K r'_{j\xi_l}(\underline{\xi}, T) \Big|_s \cdot d\xi_{jl} + r'_{jT}(\underline{\xi}, T) \Big|_s \cdot dT}{r_j(\underline{\xi}, T) \Big|_s} \quad (2.7-5)$$

Da die ξ -Werte und die Temperatur T vorgegeben sind, sind die $L \Delta r_j$ -Werte nicht unabhängig voneinander. Zu dem gewünschten Kriterium kommt man dann, wenn man die individuellen $L \Delta r_j$ -Werte durch einen Mittelwert $L \Delta r$ ersetzt (2.7-6).

$$L \Delta r = \frac{1}{K} \cdot \frac{\sum_{j=1}^K \left. r'_{j\xi_1}(\underline{\xi}, T) \right|_s \cdot d\xi_{j1}}{\left. r_j(\underline{\xi}, T) \right|_s} + \frac{\left. r'_{jT}(\underline{\xi}, T) \right|_s \cdot dT}{\left. r_j(\underline{\xi}, T) \right|_s} \quad (2.7-6)$$

Die Differenzen $d\xi_j$ und dT werden über die Beziehungen von Gupta und Thodos[2.12] aus der Massen- und Energiebilanz der Grenzschicht erhalten:

Massenbilanz:

$$\sum_{j=1}^K v_{ij} \cdot \pi \cdot d_p^3 \cdot \frac{1}{6} \cdot \rho_p \cdot r_j(\underline{\xi}, T) \cdot \eta_j + \pi \cdot (d_p + 2\delta)^2 \cdot k_g \cdot \sum_{j=1}^K \Delta \xi_j \cdot v_{ij} = 0 \quad (2.7-7)$$

Energiebilanz:

$$\sum_{j=1}^K \pi \cdot d_p^3 \cdot \frac{1}{6} \cdot \rho_p \cdot r_j(\underline{\xi}, T) \cdot \eta_j \cdot (-\Delta H_j) + \pi \cdot (d_p + 2\delta)^2 \cdot h \cdot \Delta T = 0 \quad (2.7-8)$$

mit

$$\Delta \xi_j = \xi_{jB} - \xi_{js} < 0$$

$$\Delta T = T_B - T_s \leq 0$$

dabei soll stets die Grenzschichtdicke $\delta \ll d_p$ sein.

Gupta und Thodos [2.12] fanden, daß sich der j-Faktor von Colburn[2.13] für Masse- und Energie-Austausch im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht unterscheiden und das innerhalb der Grenzen $90 < Re' < 2500$, (2.7-9) gilt:

$$j_x = \frac{2,06}{Re'^{0,575}} \quad x : = k_g, h \quad (2.7-9)$$

$$\text{mit } Re' = \frac{d_p \cdot G}{\mu}$$

$$j_k = \frac{k_g \cdot P_M}{G/M} \cdot \left(\frac{\mu}{\rho \cdot D_M} \right)^{2/3}$$

$$j_h = \frac{h}{C_p \cdot G} \cdot \left(\frac{C_p \cdot \mu}{\lambda} \right)^{2/3}$$

Aus (2.7-9) läßt sich k_g bzw. h isolieren und so aus (2.7-7) und (2.7-8) dT bzw. $\sum \Delta \xi_{ij} \cdot v_{ij}$ berechnen, soweit G bekannt ist.

$$k_g = \frac{2,06 \cdot \mu^{0,575} \cdot \rho^{2/3} \cdot D_M^{2/3}}{d_p^{0,575} \cdot M \cdot P_{HF} \cdot \epsilon \cdot \mu^{2/3}} \cdot G^{1-0,575} = A_1 \cdot G^{0,425}$$

A₁

(2.7-10)

$$h = \frac{2,06 \cdot \mu^{0,575} \cdot C_p \cdot \lambda^{2/3}}{d_p^{0,575} \cdot \epsilon \cdot C_p^{2/3} \cdot \mu^{2/3}} \cdot G^{1-0,575} = A_2 \cdot G^{0,425}$$

A₂

(2.7-11)

$$\Delta c_i = \sum_{j=1}^K v_{j1} \cdot \Delta \xi_j = - \frac{d_p \cdot \rho_p \cdot \sum_{l=1}^K r_l(\underline{\xi}, T) \cdot v_{il} \cdot \eta_l}{6 \cdot A_1 \cdot G^{0.425}} = \frac{d_p \cdot \rho_p \cdot A_3}{6 \cdot G^{0.425} \cdot A_1} \quad (2.7-12)$$

$$\Delta T = - \frac{d_p \cdot \rho_p \cdot \sum_{j=1}^K (r_j(\underline{\xi}, T) \cdot (-\Delta H_j))}{6 \cdot A_2 \cdot G^{0.425}} \quad (2.7-13)$$

Wird (2.7-12) und (2.7-13) in (2.7-6) eingeführt und der Zusammenhang sowohl von G und Q als auch von r'_{j1} und r'_{jc_i} nach (2.7-14) und (2.7-3) berücksichtigt

$$G = \varphi_{\min} \cdot D(o) \cdot \rho_{\text{Gas}} \cdot \frac{1}{Q}$$

$$\sum_{l=1}^K r'_{jl} \cdot d\xi_l = \sum_{i=1}^N r'_{jc_i} \cdot dc_i = \sum_{i=1}^N r'_{jc_i} \cdot \Delta c_i \quad (2.7-14)$$

so läßt sich nach einigen Umformungen das gewünschte Kriterium gewinnen.

$$\ln Q = \ln (\varphi_{\min} \cdot D(o) \cdot \rho_{\text{Gas}}) - \frac{1}{0.425} \cdot \ln \frac{d_p \cdot \rho_p}{K \cdot L \Delta r} \cdot$$

$$\cdot \left\{ \sum_{j=1}^K - \frac{\sum_{i=1}^N r'_{jc_i}(\underline{\xi}, T) \cdot A_3}{6 \cdot A_1 \cdot r_j(\underline{\xi}, T)} + \left(\sum_{j=1}^K - \frac{r'_{jT}(\underline{\xi}, T)}{6 \cdot A_2 \cdot r_j(\underline{\xi}, T)} \right) \cdot \sum_{l=1}^K r_l(\underline{\xi}, T) \cdot (-\Delta H_l) \right\} \quad (2.7-15)$$

$$\ln Q = \ln (\varphi_{\min} \cdot D(o) \cdot \rho_{\text{Gas}}) - \frac{1}{0.425} \ln \frac{d_p \cdot \rho_p}{K \cdot L \Delta r} \cdot$$

$$\cdot \left\{ \underbrace{\sum_{j=1}^K - \frac{\sum_{i=1}^N r'_{jc_i}(\underline{\xi}, T) \cdot A_3}{6 \cdot A_1 \cdot r_j(\underline{\xi}, T)}}_{> 0} + \underbrace{\left(\sum_{j=1}^K - \frac{E_j}{6 \cdot A_2 \cdot R_g \cdot T^2} \right)}_{< 0} \cdot \underbrace{\sum_{l=1}^K r_l(\underline{\xi}, T) \cdot (-\Delta H_l)}_{\substack{\text{exotherm} > 0 \\ \text{endotherm} < 0}} \right\} \quad (2.7-16)$$

d_p wird über den Porenausnutzungsgrad η berechnet (Vgl. Kapitel 8.3). Da sich in exothermen Reaktionen die Terme, die r'_{jc} und r'_{jT} enthalten im Vorzeichen unterscheiden, kann eine Teilkompensation der entgegengesetzt gerichteten Effekte eintreten. Dies hätte zur Folge, daß die Fluidströmungsgeschwindigkeit in diesem Fall zu niedrig gewählt würde. Durch die Vorschrift die beiden Terme absolut zu verwenden, liegt man mit der Abschätzung auf der sicheren Seite.

2.8 Berechnung des Umsatzgrades bei gegebenem Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz und gegebenem Reaktorvolumen

Umsatzgradberechnungen im Kreislaufreaktor in Abhängigkeit vom Kreislaufverhältnis ϕ sind von Setzermann [2.8] für eine einfache Reaktion 1. Ordnung veröffentlicht worden.

Für Umsatzgradberechnungen für mehrere Reaktionen ist bisher nur die Technik des Tearing von Schleifen bekannt. Diese Technik hat sich bei Simulationsversuchen und Bilanzierungen von Anlagen bewährt [2.9]. Hierbei werden die Eingangsgrößen von Schleifen vorgegeben und die sich einstellenden Werte nach dem Mischpunkt M geschätzt. Die durch Reaktion(en) verursachte Konzentrationsänderung(en) wird anschließend berechnet, der Mischvorgang am Punkt M berücksichtigt und das Ergebnis mit dem geschätzten Wert verglichen. Bei Abweichungen wird das Verfahren mit (einem) neuen Schätzwert(en) wiederholt bis berechnete(r) und geschätzte(r) Werte nahezu identisch sind. Die hier vorgestellte Methode der Berechnung des Umsatzgrades [2.10] ist ebenfalls eine iterative Methode, die aber gegenüber der Methode des Tearing den Vorteil hat, daß die bei den Iterationen anfallenden Zwischenergebnisse für spätere Berechnungen verwendet werden können.

2.8.1 Homogener Kreislaufreaktor

Das Prinzip der Methode ist an zwei Parallelreaktionen verdeutlicht. Aus beiden Reaktionsgeschwindigkeitsgesetzen (2.8.1-1)

$$\begin{aligned}r_1 &= \frac{d\xi_1}{dt} = f_1(\underline{q}, \underline{\xi}, T) \\r_2 &= \frac{d\xi_2}{dt} = f_2(\underline{q}, \underline{\xi}, T)\end{aligned}\tag{2.8.1-1}$$

erhält man zwei Differentialgleichungen (2.8.1-2), wenn man t durch die Verweilzeit τ ersetzt.

$$\tau_1^* = \frac{V_R \cdot M \curvearrowright 1}{D_{(0)} \cdot (1+\varphi)} \quad \tau_2^* = \frac{V_R \cdot 1 \curvearrowright 2}{D_{(0)} \cdot \varphi}$$

$$\frac{d\xi_j}{d\tau_{(1)}^*} = \tilde{f}_j(\underline{g}, \underline{\xi}, T) \quad \begin{array}{l} j = 1, 2 \\ 1 = 1, 2 \end{array} \quad (2.8.1-2)$$

Unter Berücksichtigung der Randbedingungen $\xi_{j(0)}(0) = 0$, $j = 1, 2$ - werden die beiden Gleichungen (2.8.1-2) für das Partialvolumen $V_R \cdot M \curvearrowright 1$ simultan durch Integration gelöst.

$$\hat{\xi}_{1(1)} = \hat{\xi}_{1(1)}(\underline{c}_{(E)}, T, \tau_{(1)}^*) \quad (2.8.1-3)$$

$$\hat{\xi}_{2(1)} = \hat{\xi}_{2(1)}(\underline{c}_{(E)}, T, \tau_{(1)}^*)$$

Die Lösung $\hat{\xi}_{j(1)}$, $j = 1, 2$ - ist nun eine Randbedingung für den gleichen Satz von Differentialgleichungen (2.8.1-2), die auch im Partialvolumen $V_R \cdot 1 \curvearrowright 2$ aber mit geänderten Randbedingungen (τ_2^* , $\hat{\xi}_{1(1)}$, $\hat{\xi}_{2(1)}$) gültig sein sollen.

Die Lösung wird analog erhalten.

$$\hat{\xi}_{1(2)} = \hat{\xi}_{1(2)}(\underline{c}_{(E)}, T, \tau_{(2)}^*, \tau_{(1)}^*) \quad (2.8.1-4)$$

$$\hat{\xi}_{2(2)} = \hat{\xi}_{2(2)}(\underline{c}_{(E)}, T, \tau_{(2)}^*, \tau_{(1)}^*)$$

Zwischen den Punkten (E) und (2) existiert eine Konzentrationsdifferenz, die sich einmal als Ergebnis der Reaktion (2.8.1-5), zum anderen als Ergebnis eines Verdünnungseffektes am Punkt M

auffassen läßt (2.8.1-7).

Da sich die berechneten Reaktionslaufzahlen auf die Konzentration im Punkt (E) beziehen, ist die Konzentrationsdifferenz identisch mit der Summe der bewerteten Reaktionslaufzahlen.

$$\Delta c_i = c_{i(E)} - c_{i(2)} = - \sum_{j=1}^2 v_{ij} \cdot \hat{\xi}_j \quad (2.8.1-5)$$

Aus der Massenbilanz für eine Komponente am Mischpunkt folgt unmittelbar das Ergebnis (2.8.1-7)

$$c_{i(2)} \cdot \varphi + c_{i(0)} = c_{i(E)} \cdot (1 + \varphi) \quad (2.8.1-6)$$

$$c_{i(0)} = c_{i(E)} + \Delta c_i \cdot \varphi \quad (2.8.1-7)$$

Durch Variation von $\underline{c}_{(E)}$ werden entsprechende $\underline{c}_{(0)}$ -Vektoren erzeugt.

Man hat nun falls $\underline{c}_{(0)}^*$ z.B. durch eine Versuchsplanung vorgegeben ist, $\underline{c}_{(E)}$ solange zu verändern bis $c_{i(0)} = c_{i(0)}^* + \varepsilon$ ist. Hierbei ist ε ein zulässiger Fehler.

Da bei jeder Iteration ein $\underline{c}_{(0)}$ -Vektor anfällt erhält man so ein Abbild der vorliegenden Verhältnisse und kann so seine Strategie entsprechend in späteren Berechnungen laufend verbessern.

Im Ausgang des Kreislaufreaktors beobachtet man die zu der bewerteten Summe der Reaktionslaufzahlen $\hat{\xi}_{j(1)}$ gehörigen Konzentration(en).

$$c_{i(1)} = c_{i(E)} + \sum_{j=1}^2 v_{ij} \cdot \hat{\xi}_j(1) \quad (2.8.1-8)$$

2.8.2 Heterogener Kreislaufreaktor

Da die Reaktion(en) nur im Volumen $V_{R \text{ M} \curvearrowright 1}$ stattfinden soll, ist

$$\hat{\xi}_{1(1)} = \hat{\xi}_{1(2)} \quad \text{und} \quad \hat{\xi}_{2(1)} = \hat{\xi}_{2(2)}$$

Die übrigen Überlegungen sind analog.

2.9 Folgerungen aus der unterschiedlichen Verwendung reaktionskinetischer Gesetze.

Bei der Planung von Reaktoren taucht stets eine der beiden Fragen auf:

1. Wie groß muß das Reaktionsvolumen sein, wenn ein bestimmter Umsatzgrad erreicht und bestimmte Betriebsbedingungen eingehalten werden müssen.
2. Welcher Umsatzgrad läßt sich bei gegebenem Reaktionsvolumen und gegebenen Betriebsbedingungen erreichen.

Wie schon im Abschnitt 2.3 angedeutet wurde, lassen sich die Reaktionsapparate in zwei Gruppen, in die der rührkesselähnlichen und diejenigen der integralreaktoren-ähnlichen Apparate einteilen. Diese Einteilung hat dem Anschein nach zwar nur formalen Charakter, es läßt sich aber zeigen, daß die verwendeten Parameter der angewandten Reaktionsgeschwindigkeitsgesetze für die beiden Fragestellungen unterschiedlich genau vorgegeben werden müssen - je nach Typ des Apparates - falls die Antwort bestimmten Genauigkeitsansprüchen genügen soll.

2.9.1 Rührkesselähnliche Reaktionsapparate

Diese Reaktionsapparate zeichnen sich im Idealfall durch eine vollkommene Vermischung der Reaktanden und Produkte und eine einheitliche Temperatur im gesamten Reaktionsvolumen aus. Diese Tatsache hat zur Folge, daß die Reaktionsgeschwindigkeit überall im Reaktionsvolumen gleich groß ist.

Deshalb geht man zweckmäßigerweise nicht von der differentiellen Massenbilanz (2.9.1-1) aus,

$$dV_R \cdot r(\xi, T) = D \cdot d\xi \quad (2.9.1-1)$$

die Stetigkeit der Variablen voraussetzt und daher Ausgangspunkt für eine Beschreibung des Rohrreaktors ist, sondern formuliert unmittelbar unter Zugrundelegung eines endlichen Kontrollraumes die Massenbilanz für einen Rührkessel

$$V_R \cdot r(\xi_{(A)}, T) = D \cdot (\xi_{(A)} - \xi_{(E)}) \quad (2.9.1-2)$$

dies ist die bekannte Auswerteformel für den Rührkessel mit $\xi_{(E)}=0$.

Das verwendete Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz $r(\xi, T) = k(T) \cdot g(\xi)$ kann in beiden Termen $k(T)$ und $g(\xi)$ Fehler enthalten. (Vor. eine Reaktion - vgl. S. 24)

Bezeichnet man nun die wahren Größen mit einem Stern, so lassen sich verhältnismäßig einfach die gewünschten Aussagen erhalten. Beide Gleichungen (2.9.1-3)

$$V_R^* \cdot r^* = D^* \cdot \Delta \xi^* \quad (2.9.1-3)$$

$$V_R^* \cdot r = D^* \cdot \Delta \xi$$

werden durch Division zu (2.9.1-4) und (2.9.1-5) umgeformt.

$$\frac{r}{r^*} = \frac{\Delta \xi}{\Delta \xi^*} \quad (2.9.1-4)$$

$$L \Delta \xi = \frac{\Delta \xi^* - \Delta \xi}{\Delta \xi^*} = L \Delta r = \frac{r^* - r}{r^*} \quad (2.9.1-5)$$

d.h. Gibt man das Reaktionsvolumen und den Durchsatz exakt vor, dann ist die Aussage der Reaktionslaufzahldifferenz genauso relativ genau, wie die vorgegebene relative Genauigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit.

Geht man von der ersten Fragestellung aus, d.h. Vorgabe von $\Delta \xi^*$ und D^* und der Frage nach V_R so führen analoge Überlegungen über (2.9.1-6) zu (2.9.1-7)

$$V_R^* = \frac{r}{r^*} \cdot V_R \quad (2.9.1-6)$$

$$L \Delta V_R = \frac{L \Delta r}{L \Delta r - 1} \quad \leadsto \quad L \Delta r = \frac{L \Delta V_R}{L \Delta V_R - 1} \quad (2.9.1-7)$$

d.h. Das berechnete Volumen V_R ist näherungsweise genauso relativ genau wie das vorgegebene Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz.

2.9.2 Integralreaktorähnliche Reaktionsapparate

Um für die aufgeworfenen Fragen 1. und 2. analytische Lösungen angeben zu können, soll man sich im Folgenden auf den einfachsten Fehlertyp beschränken, daß sich die Geschwindigkeitskonstante k von k^* nur durch einen konstanten Faktor F unterscheidet.

Ausgangspunkt für beide Fragestellungen ist die differentielle Massenbilanz für ein kleines Volumenelement dV_R (2.9.1-1). Trennt man die Variablen so läßt sich die Gleichung (2.9.1-1) integrieren, dabei wird Isothermie vorausgesetzt.

$$\int_0^{V_R} d\tilde{V}_R = D \cdot \int_{\xi_E}^{\xi_A} \frac{d\xi}{r(\xi, T)} \quad (2.9.2-1)$$

Ersetzt man in (2.9.1-1) r durch $F \cdot r^*$ so läßt sich die Differenz von V_R und V_R^* leicht berechnen zu

$$V_R^* - V_R = D \cdot \int_a^b \frac{d\xi}{r^*(\xi, T)} - \frac{D}{F} \cdot \int_a^b \frac{d\xi}{r^*(\xi, T)} \quad (2.9.2-2)$$

Weitere Umformungen führen zu

$$L \Delta V_R = \frac{\Delta V_R}{V_R^*} = \frac{V_R^* - V_R}{V_R^*} = 1 - \frac{1}{F} = \frac{F - 1}{F} \quad (2.9.2-3)$$

Da aber

$$L \Delta r = \frac{r^* - r}{r^*} = \frac{r^*(1 - F)}{r^*} = 1 - F \quad (2.9.2-4)$$

ist, läßt sich (2.9.2-3) umschreiben zu

$$L \Delta V_R = \frac{L \Delta r}{L \Delta r - 1} \quad L \Delta r = \frac{L \Delta V_R}{L \Delta V_R - 1} \quad (2.9.2-5)$$

d.h. genauso wie beim Rührkessel ist die Aussage über das benötigte Volumen näherungsweise genauso relativ genau wie das verwendete Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz.

In der zweiten Fragestellung wirken sich Fehler im Ansatz des Reaktionsgeschwindigkeitsgesetzes gravierender aus. Bisher ist diese Tatsache übersehen worden.

Es soll im weiteren von folgenden Bedingungen ausgegangen werden:

1. Der Fehler im Ansatz des Reaktionsgeschwindigkeitsgesetzes liegt nur in der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten.
2. Die Anfangstemperatur wurde falsch gewählt.
3. Es sollen die Grenzfälle isothermer Betrieb und adiabatischer Betrieb betrachtet werden.

Wie bisher sollen die wahren Größen mit einem Stern gekennzeichnet werden.

Ausgangspunkt ist auch hier die differentielle Massenbilanz für ein kleines Volumenelement dV_R (2.9.1-1).

Da in der Regel die Berechnungen diskretisiert numerisch durchgeführt werden müssen, wird schon im ersten Volumenelement ein Fehler gemacht.

$$\begin{aligned}\varepsilon &= \Delta(\Delta\xi) = \Delta\xi(x) - \Delta\xi(x^*) = \\ &= \left[F \cdot r^*(\xi(x), T(x)) - r^*(\xi(x^*), T(x)) \right] \cdot \frac{\Delta V_R}{D} \quad (2.9.2-6)\end{aligned}$$

Der Faktor F ergibt sich aus der geforderten Genauigkeit der Aussagen und liegt in der Regel im Bereich von $0,7 < F < 1,3$.

Im allgemeinen ist $\xi_{\text{Eingang}}^* = 0$. Falls ΔV_R genügend klein gewählt wurde ist $\Delta\xi$ und $\Delta\xi^*$ ebenfalls klein. Ist das Verhältnis von der Bezugskonzentration $c_{i(0)}$ und $v_i \Delta\xi$ größer z.B. als $1000 \cdot F$,

$$\frac{c_{i(0)}}{v_i \Delta\xi} > 1000 \cdot F$$

so unterscheiden sich die Reaktionsgeschwindigkeiten $r^*(\underline{c}_{(0)} + \underline{v} \Delta\xi, T)$ und $r^*(\underline{c}_{(0)} + \underline{v} \Delta\xi^*, T)$ im ersten Volumenelement kaum, sodaß im ersten Volumenelement

$$r^*(\underline{c}_{(0)} + \underline{v} \cdot \Delta\xi, T) = r^*(\underline{c}_{(0)} + \underline{v} \cdot \Delta\xi^*, T)$$

gesetzt werden darf. Diese Überlegungen führen von (2.9.2-6) zu (2.9.2-7)

$$\begin{aligned}\varepsilon &= (F-1) r^*(\xi^*, T) \cdot \frac{\Delta V_R}{D} = \frac{F-1}{F} \cdot r(\xi, T) \cdot \frac{\Delta V_R}{D} \\ &\quad (2.9.2-7)\end{aligned}$$

Man macht nun den Ansatz (2.9.2-8) [2.15], wobei ε der durch (2.9.2-7) eingeführte Fehler in ξ , und η der systematische Fehler in T sein soll. η ist eine konstante Fehlanzeige durch

ein Betriebsmeßgerät, die sich bei der Realisierung des geplanten Reaktors nicht vermeiden läßt.

$$\begin{aligned}\xi(x) &= \xi^*(x) + \varepsilon \cdot Z(x) \\ T(x) &= T^*(x) + \eta\end{aligned}\tag{2.9.2-8}$$

$Z(x)$ ist eine Bewertungsfunktion des anfänglichen Fehlers ε , deren Verlauf für ein Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung später berechnet wird. Ist $Z(x)$ an jeder Stelle x im Integralreaktor größer als Eins, so schaukelt sich der Fehler längs des Integralreaktors auf, ist er gleich Eins, so bleibt der anfängliche Fehler gleich, ist er kleiner Eins, so verkleinert er sich.

Für die richtige Funktion $r^*(\xi, T)$ wird nun eine Taylor-sche Reihenentwicklung vorgenommen. (Entwicklungspunkt: ξ^*, T^*, x)

$$\frac{d\xi}{dt} = r(\xi(x), T(x)) = r(\xi^*, T^*) + r_{\xi} \cdot \varepsilon \cdot Z(x) + r_T \cdot \eta\tag{2.9.2-9}$$

mit r_{ξ} , r_T : partielle Ableitungen von r nach $\partial\xi$ und ∂T .

Aus dem allgemeinen Ansatz (vgl. S. 24)

$$r(\xi, T) = k(T) \cdot g(\xi) = k_0 \cdot e^{-E'/T} \cdot g(\xi)$$

folgt für den isothermen Betrieb:

$$\begin{aligned}r_{\xi, \text{iso}} &= \frac{\partial r}{\partial \xi} = r_{\text{isotherm}} \cdot \frac{g'(\xi)}{g(\xi)} \\ r_{T, \text{iso}} &= \frac{\partial r}{\partial T} = r_{\text{isotherm}} \cdot \frac{E'}{T^2} > 0\end{aligned}$$

Im adiabatischen Betrieb mit der adiabatischen Reaktionsgeschwindigkeit

$$r_{\text{adiabatisch}} = k_0 \cdot e^{-\frac{E'}{T_0 + \Delta T_{\text{adi.}}(\xi)}} \cdot g(\xi)$$

mit

$$\Delta T_{\text{adi.}}(\xi) = J \cdot \xi = \frac{-\Delta H_R}{\hat{C}_p} \cdot \xi$$

erhält man entsprechend:

$$r_{\xi, \text{adi.}} = \frac{\partial r_{\text{adi.}}}{\partial \xi} = r_{\text{adi.}} \cdot \left[\frac{E' \cdot J}{(T_0 + \Delta T_{\text{adi.}}(\xi))^2} + \frac{g'(\xi)}{g(\xi)} \right]$$

$$r_{T, \text{adi.}} = r_{\text{adiab.}} \cdot \frac{E'}{(T + \Delta T_{\text{adi.}}(\xi))^2}$$

Bei einer exothermen Reaktion ist $J > 0$ und deshalb $T_{\text{adi.}} > 0$. Dies hat zur Folge, daß bei der gleichen Reaktionslaufzahl ξ die Reaktionsgeschwindigkeit r_{adi} größer ist als r_{iso} . Dadurch hat die Fehlerbewertungsfunktion $Z(x)$ an der gleichen Stelle x im adiabatisch betriebenen Reaktor bei einer exothermen Reaktion einen höheren Wert.

Mit den Anfangswerten $Z(x=0) = 1$ und der Vereinbarung von ϵ und η jeweils den größeren Zahlenwert zu verwenden läßt sich der Teil von (2.9.2-9) der partiellen Ableitungen enthält mit den Ableitungen von (2.9.2-8) gleichsetzen und integrieren. D.h. über (2.9.2-10)

$$r_{\xi} \cdot \epsilon \cdot Z(x) + \kappa \cdot r_T \cdot \epsilon = \epsilon \cdot Z'(x) \cdot \frac{dx}{dt} = \dot{\xi} - \dot{\xi}^* = r - r^*$$

Vor. $|\epsilon| > |\eta|$

$$\kappa = \frac{\eta}{\epsilon} \left[\frac{\text{grd} \cdot 1}{\text{mol}} \right] \quad (2.9.2-10)$$

läßt sich leicht - unter Berücksichtigung von

$$Q \cdot dx = dV_R = D \cdot dt$$

$$\curvearrowright v = \frac{dx}{dt} = \frac{D}{Q}$$

die Lösung der homogenen Differentialgleichung $-(r_T \cdot \kappa \cdot \epsilon = 0)$ - erhalten.

$$Z_h = Z_0 \cdot e^{\frac{Q}{D} \cdot \int_{x_0}^x r_{\xi} \cdot dx} \quad (2.9.2-11)$$

Die Konstante κ berichtigt die unterschiedlichen Dimensionen von ε und η .

Mit dem Verfahren der unbestimmten Koeffizienten läßt sich eine partikuläre Lösung gewinnen, die zusammen mit der homogenen Lösung die allgemeine Lösung ergibt.

Man macht den Ansatz (2.9.2-12)

$$\begin{aligned} Z_{\text{Partikulär}} = Z_p &= \xi(x) \cdot e^{\frac{Q}{D} \int_{x_0}^x r_{\xi}(t) \cdot dt} \\ Z_p' &= \xi'(x) \cdot e^{\frac{Q}{D} \int_{x_0}^x r_{\xi}(t) \cdot dt} + \\ &+ \frac{Q}{D} \cdot \xi(x) \cdot r_{\xi}(x) \cdot e^{\frac{Q}{D} \int_{x_0}^x r_{\xi}(t) \cdot dt} \end{aligned} \quad (2.9.2-12)$$

Durch einsetzen in (2.9.2-10), trennen der Variablen und anschließende Integration läßt sich die partikuläre Lösung gewinnen:

$$\xi(x) = \frac{Q}{D} \int_{x_0}^x \kappa \cdot r_T \cdot e^{-\frac{Q}{D} \int_{x_0}^{\tilde{x}} r_{\xi}(t) \cdot dt} \cdot d\tilde{x} \quad \begin{array}{l} \text{Randbedingung:} \\ Z_0 = Z(x=0) = 1 \end{array}$$

und damit

$$Z = Z_h + Z_p = e^{\frac{Q}{D} \int_{x_0}^x r_{\xi} d\tilde{x}} \cdot \left(1 + \frac{Q}{D} \int_{x_0}^x \kappa r_T \cdot e^{-\frac{Q}{D} \int_{x_0}^{\tilde{x}} r_{\xi}(t) dt} \cdot d\tilde{x} \right) \quad (2.9.2-13)$$

Diese Lösung zeigt:

1. Bei reversiblen, irreversiblen und autokatalytischen Reaktionen nach dem Reaktionsgeschwindigkeits-Maximum ist r_{ξ} stets kleiner Null. Deshalb ist der Klammerausdruck stets größer Eins.
2. Der Vorfaktor vor der Klammer ist unter denselben Bedingungen stets kleiner Eins und größer als Null.
3. Für eine irreversible Reaktion mit einem Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung soll die Berechnung der Bewertungsfunktion $Z(x)$ vorgeführt werden. Wegen $r_{\xi} = k \cdot v$ (isothermer Betrieb) hat (2.9.2-13) die Form

$$Z(L) = e^{-\frac{Q}{D} k \cdot |v| \cdot L} \left[1 + \frac{Q}{D} \cdot \int_{x_0}^L \frac{E'}{T^2} \cdot e^{-\frac{Q}{D} \cdot |v| \cdot k \cdot \tilde{x}} \cdot \mu \cdot k \cdot (c_0 + v \cdot \xi(x)) \cdot d\tilde{x} \right]$$

(2.9.2-14)

Aus der allgemein gültigen Differentialgleichung (2.9.2-1) ermittelt man für das angenommene Gesetz 1. Ordnung durch Integration $\xi(L)$ zu

$$\xi(L) = \frac{1}{|v|} \cdot \left[1 - e^{-\frac{Q}{D} |v| \cdot k \cdot L} \right] \cdot c_0 \quad (2.9.2-15)$$

Dies führt zu

$$Z(L) = e^{-\frac{Q}{D} k \cdot |v| \cdot L} \cdot \left[1 + \frac{Q}{D} \cdot \frac{E'}{T^2} \cdot \mu \cdot c_0 \cdot k \cdot L \right] \quad (2.9.2-16)$$

Damit $Z(L) > 1$ ist, muß

$$e^{-\frac{Q}{D} k \cdot |v| \cdot L} < \left(1 + \frac{Q}{D} \cdot \frac{E'}{T^2} \cdot \mu \cdot c_0 \cdot k \cdot L \right)$$

sein.

Ein Zusammenfassen der Größen entsprechend (2.9.2-17) führt zur Ungleichung (2.9.2-18)

$$\tilde{K} = \frac{Q}{D} k \cdot L \quad (2.9.2-17)$$

$$e^{\tilde{K} \cdot |V|} < 1 + \tilde{K} \cdot \frac{E' \cdot \kappa \cdot c_0}{T^2} \quad (2.9.2-18)$$

und zur Abb. 2.5 .

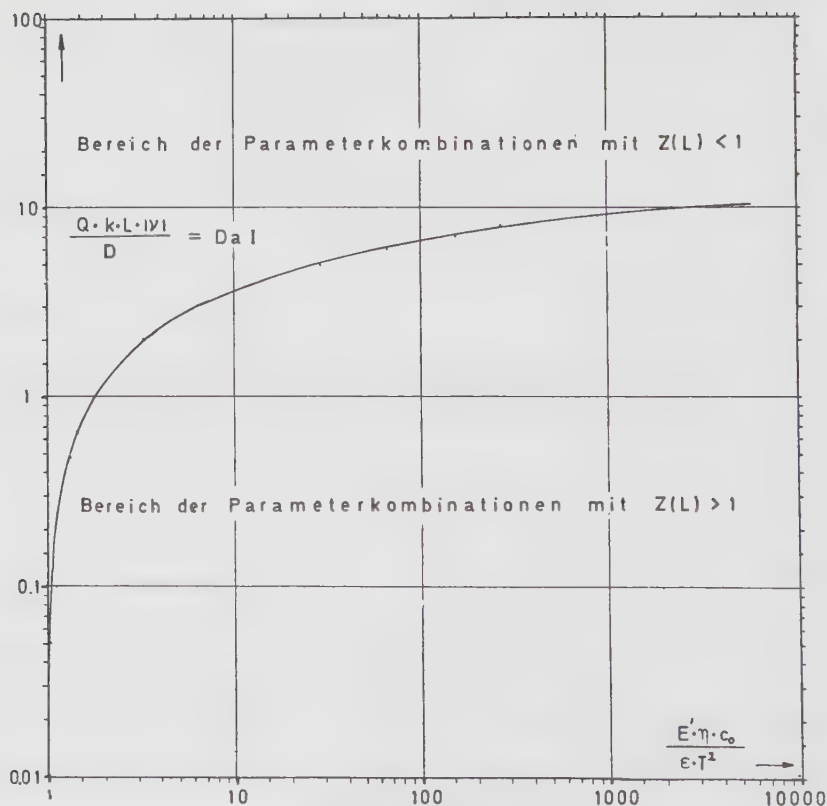


Abb. 2.5 Fehlerfortpflanzung im Rohrreaktor bei einem Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung.
Bereiche der Fehleraufschaukelung $Z(L) > 1$
bzw. Fehlereliminierung $Z(L) < 1$

Im Bereich $L = 0$ und L^* liegt ein Maximum von $Z(L)$, das sich durch differenzieren und Nullsetzen von (2.9-16) finden läßt. L^* ist diejenige Reaktorlänge die für $Z(L^*) = 1$ aus (2.9.2-16) berechnet wird.

$$L_{\text{Max}} = \frac{D}{Qk} \cdot \left(c_0 - \frac{|V| \cdot T^2}{\kappa \cdot E'} \right) \quad (2.9.2-19)$$

Da L_{Max} als Reaktorlängenmaß größer Null sein muß, liegt ein Maximum von $Z(L)$ nur dann vor, falls

$$T < \sqrt{\frac{c_0 \cdot \kappa \cdot E'}{|V|}} \quad (2.9.2-20)$$

ist.

Da η/κ im Normalfall $\eta/\kappa < 1/20 \cdot \epsilon$ ist, wird bei isothermen Reaktoren im allgemeinen kein Aufschaukeln des eingeschleppten Fehlers beobachtet. Dies gilt nicht für den adiabatischen Betrieb wie die Abb. 2.6 zeigt. In dieser Abbildung wird zu einer $Z(\xi)$ -Darstellung übergegangen um die einzelnen Reaktoren vergleichen zu können.

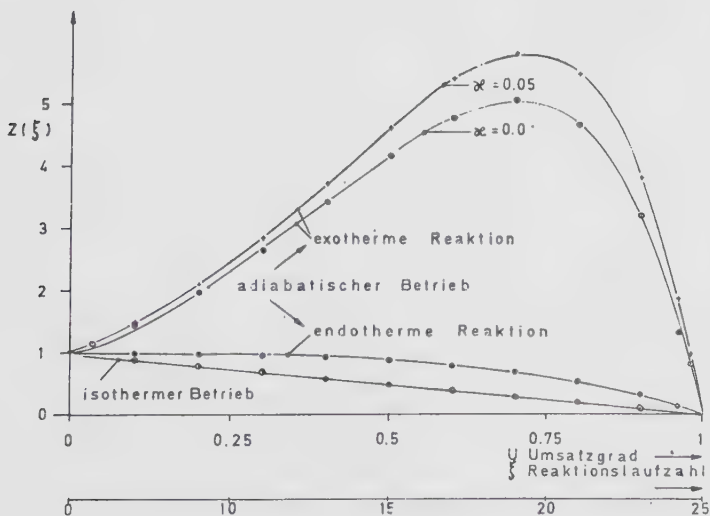


Abb. 2.6 Isotherme und adiabatische Fehlerbewertungsfunktion für ein Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung.

Die Abb. 2.6 stellt die Ergebnisse einer Rechnung dar, die mit folgenden Parametern durchgeführt wurde:

$$\begin{aligned}
 E &= 6,4 \cdot 10^7 \text{ (kJ/mol)} & D/Q &= 1 \text{ (m} \cdot \text{s}^{-1}\text{)} \\
 k_0 &= 1 \cdot 10^6 \text{ (s}^{-1}\text{)} & T &= 450 \text{ K} \\
 c_0 &= 25 \text{ mol/l} & -\Delta H_R &= 15,91 \text{ J/mol} \\
 |V| &= +1 \\
 \kappa &= 0.0 \quad \text{und} \quad \kappa = 0.05
 \end{aligned}$$

Im isothermen Betrieb unterscheiden sich die Werte von Z (ξ) bei der Einstellung von $\kappa = 0.0$ und $\kappa = 0.05$ maximal um 0.5 % und im adiabatischen Betrieb (endotherme Reaktion) um 5 %. Wegen der geringen absoluten Größe der Unterschiede wurden die Werte für $\kappa = 0.05$ deshalb nicht in Abb. 2.6 übernommen.

In der Abb. 2.7 sind die Konsequenzen dieser Fehlerfortpflanzung bei der Auslegung von Integralreaktoren für verschiedene Fehlerarten eingezeichnet, (Tab. 2.2), falls ein wahres Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung (gekennzeichnet mit *) zugrunde gelegt wird.

Tabelle 2.2

Kurve	angegebene Ordnung n der Reaktion im Modell	Fehler im angewandten Gesetz bezogen auf Gesetz 1. Ordnung	zugehörige Reak- tionslauf- zahl ξ
1	0.9	0 % Konstante -10 % Ordnung	1
2	1.0	+33 % Konstante 0 % Ordnung	2
3	1.0	+11 % Konstante 0 % Ordnung	3
4	1.0	0 % Konstante 0 % Ordnung	*4
5	1.2	-20 % Konstante +20 % Ordnung	5
6	1.11	30 % Konstante 11 % Ordnung	6

$\left[\frac{l \cdot s}{mol} \right]$

Nr.	F	n
1	1.0	0.9
2	1.33	1.0
3	1.11	1.0
4	1.0	1.0
5	0.8	1.2
6	0.7	1.11

Reaktion: $A \rightarrow B$

$T = \text{const.}$

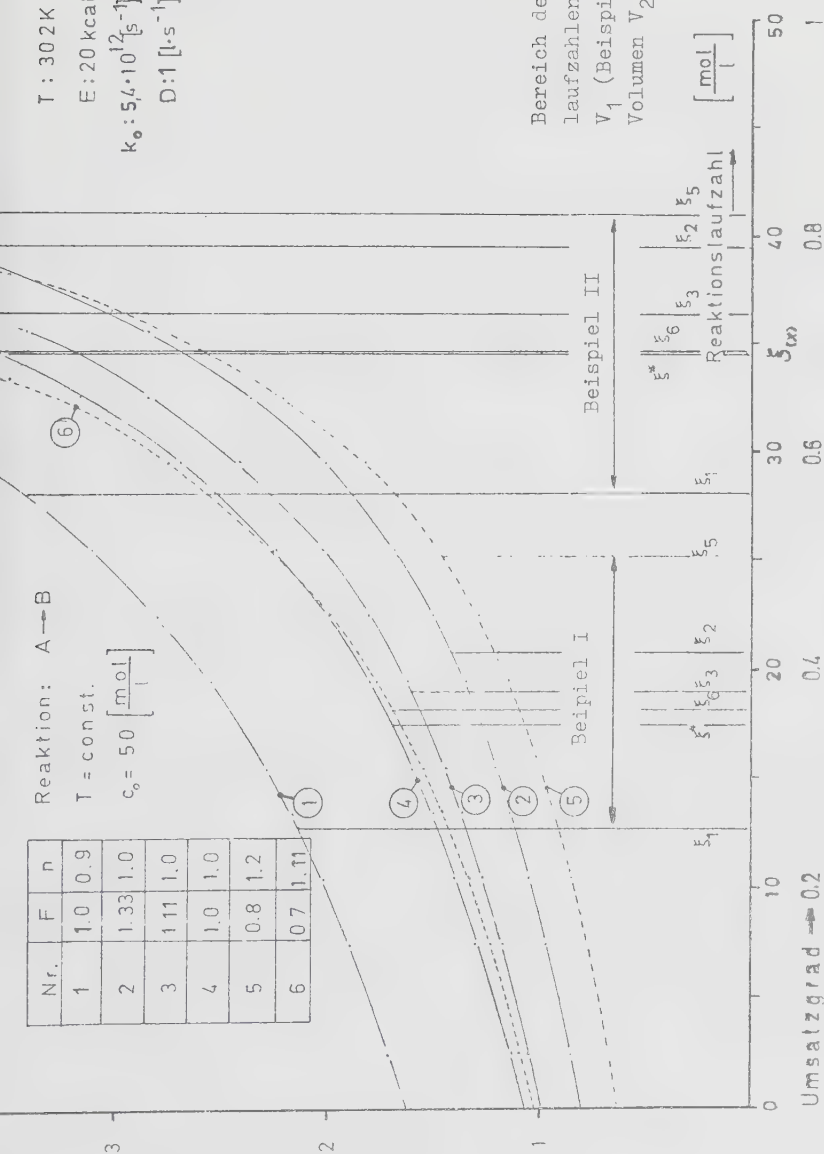
$c_0 = 50 \left[\frac{mol}{l} \right]$

$T : 302K$

$E : 20 \text{ kcal}$

$k_0 : 54 \cdot 10^{12} [s^{-1}]$

$D : 1 [l \cdot s^{-1}]$



Bereich der Reaktions-
laufzahlen beim Volumen
 V_1 (Beispiel I) und
Volumen V_2 (Beispiel II)

Abb. 2.7 Berechnung der Reaktionslaufzahl bei vorgegebenen Reaktionsvolumen und vorgegebenem Gesetz n-ter Ordnung

: Fehlerfaktor der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

n : Reaktionsordnung

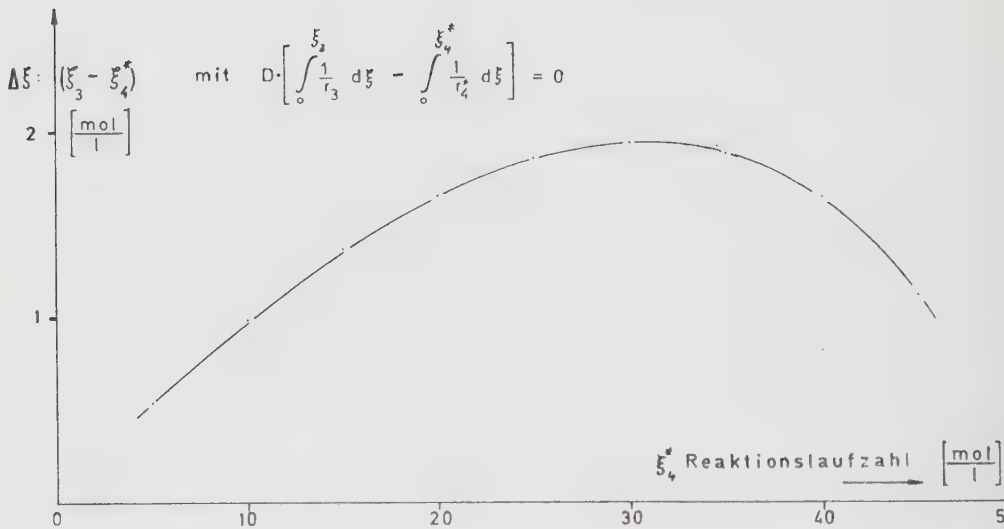


Abb. 2.8 Differenz der Reaktionslaufzahlen berechnet aus wahrem und falschem Gesetz 1. Ordnung und identischem Reaktorvolumen.

Die zu den eingezeichneten Reaktionslaufzahlen ξ_i ($i = 1, 6$) gehörigen Volumina V_i sind gleich groß und werden durch gleich-große Flächen unterhalb der Kurve dargestellt.

Bildet man nun die Differenz der Reaktionslaufzahlen ξ_3 und ξ_4^* die zu gleichem Reaktorvolumina gehören - und stellt die Differenz als Funktion von ξ_4^* dar (vgl. Abb. 2.8) so wird ein Maximum beobachtet wie es die Theorie (vgl. 2.9.2-20) verlangt.

Als Ergebnis dieser Rechnungen findet man

1. Die absolute Differenz der Reaktionslaufzahlen nimmt mit wachsendem Umsatzgrad ab.
Ausnahme: die Differenz ($\xi_4^* - \xi_2$) und ($\xi_4^* - \xi_3$)
2. Die relative - auf ξ_4^* bezogene - Differenz nimmt mit wachsendem Umsatzgrad ab.
3. Ist der gefundene und verwandte Exponent im Modell $n > n^*$ und ist die verwandte Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k < k^*$, so kann eine Kompensation der Fehler - hier im Bereich $\xi_{(x)} = 34.5$ (mol/l) - auftreten, wie dies aus der Abb. 2.7 ersichtlich ist. Solange $\xi < \xi_{(x)}$ ist die berechnete Reaktionslaufzahl $\xi_{\text{ber}} > \xi^*$ und die Differenz nimmt mit wachsender Reaktionslaufzahl ξ^* ab. An einer Stelle (x) des Reaktors - gekennzeichnet durch die Reaktionslaufzahl $\xi_{(x)}^*$ - hier $\xi_4^* = 34.5$ (mol/l) - ist die nach dem falschen Modell und der falschen Reaktionslaufzahl ξ_{ber} mit der wahren Reaktionslaufzahl $\xi_{(x)}^*$ identisch.
Wählt man nun $\xi_{\text{ber}} > \xi_{(x)}^*$ dann ist die berechnete Reaktionslaufzahl $\xi_{\text{ber}} < \xi^*$ und der Fehler schaukelt sich auf.
4. Entsprechende Überlegungen gelten falls $k^* < k$ ist. Die Argumente des Punktes 3. sind dann vertauscht.
5. Betrachtet man die Fragestellung eins (vgl. S. 55) so erkennt man sofort, daß ein Fehler in der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten eine Verschiebung der Kurven 2 und 3 gegenüber der Kurve 4 zur Folge hat. Da bei dieser Fragestellung als ξ^* vorgegeben ist, schaukelt sich der Fehler nicht auf.
6. Wird zusätzlich ein Fehler in der Reaktionsordnung zugelassen, so wird falls $n > n^*$ ist, die Aussage des benötigten Volumens mit wachsender Reaktionslaufzahl immer stärker verfälscht.

7. Ist $n < n^*$ so kann analog dem Ergebnis im Punkt 3 eine Fehlerkompensation eintreten. Auch hier wächst der Fehler falls $\xi > \xi^*(x)$ ist an.

Legende zur Abb. 2.9 und Abb. 2.10

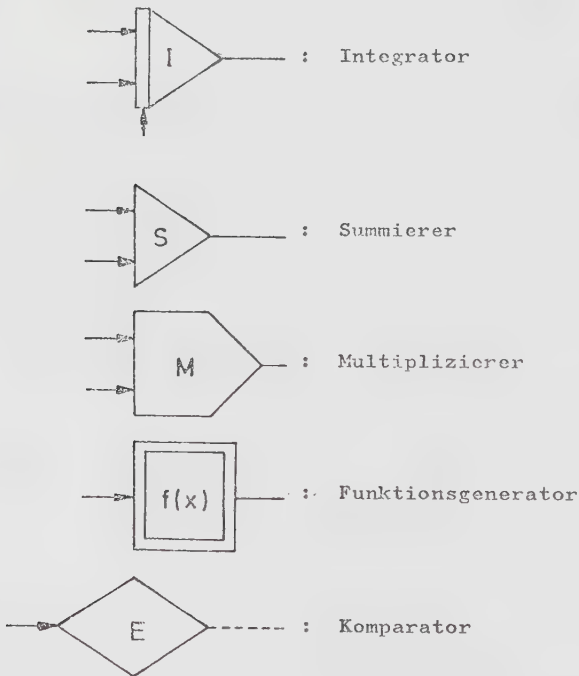


Tabelle 2.3

getrennt	geschlossen	Betriebsweise
a, c, d	b	isotherm
c, d	a, b	adiabatisch
	a, b, c, d	nicht isotherm, nicht adiabatisch

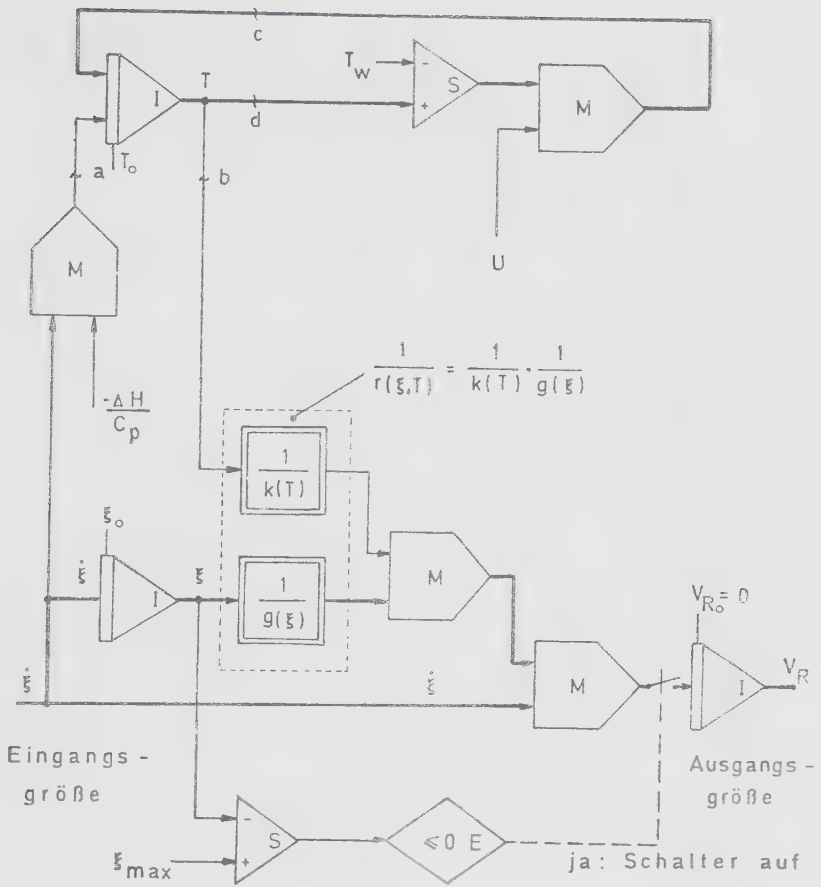


Abb. 2.9 Schematisches Informationsflußdiagramm für die Fragestellung $\xi_{\max}$ gegeben, V_R gesucht (t = Hilfsvariable)

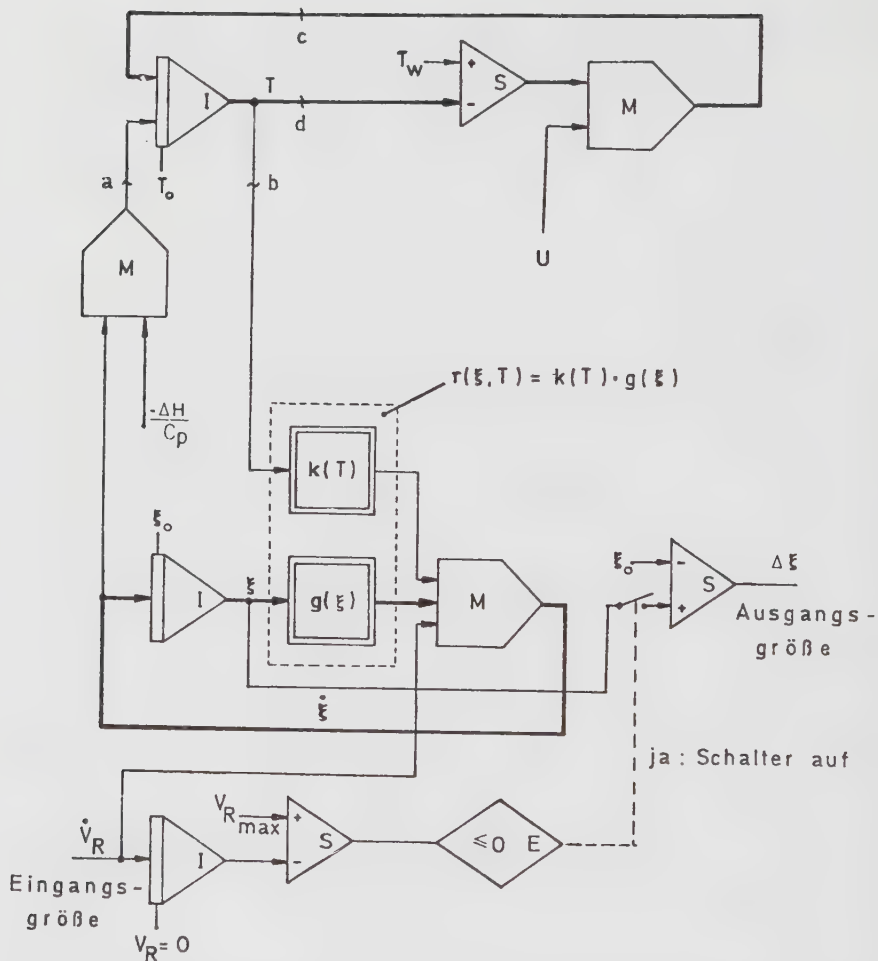


Abb. 2.10 Schematisches Informationsflußdiagramm
für die Fragestellung V_R , gegeben, $\Delta \xi$ gesucht
($t \in \tau$)

Das Ergebnis in Form der Gleichung (2.9.2-13) ist in mehrfacher Hinsicht bemerkenswert.

1. Will man in gewohnter Weise bei gegebenem Volumen V_R den Umsatzgrad berechnen, so werden an die relative Genauigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitsparameter wesentlich höhere Anforderungen gestellt als bei der umgekehrten Fragestellung, soweit die Aussagen über den gesamten möglichen Umsatzgradbereich gültig sein sollen.
2. Wird der Prozeß unter adiabatischen Bedingungen geführt, so steigert sich bei exothermen Reaktionen der Fehler weiter, ebenso wirken falsche Temperaturangaben am Anfang falls der Temperaturfehler positiv ist.
Diese Tatsache überrascht nicht, da in exothermen Reaktionen sich eine adiabatische Betriebsweise, wie die Einführung einer variablen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, mit steigendem Trend auswirkt.
3. Da Integralreaktoren bisher mit nicht geringem Erfolg ausgelegt wurden, muß der Unterschied in den verschiedenen Techniken liegen, wie die kinetischen Parameter gewonnen werden. Ein Blick auf die Abb. 2.9 und Abb. 2.10 zeigt den wesentlichen Unterschied in den Fragestellungen 1. und 2. . In der Abb. 2.10 liegt die Größe $r(\xi, T)$ in einer rückgekoppelten Schleife und das gewünschte Endergebnis wird von einer zweiten rückgekoppelten Schleife beeinflusst.

Es ist zu vermuten, daß bei den üblichen Optimiererroutinen Fehler in der Struktur des Reaktionsgeschwindigkeitsansatzes durch eine automatisch angepaßte Struktur in der zweiten Schleife - die den Wärmeübertragungsterm enthält - kompensiert wird.

Die Güte der Kompensation wird an der Übereinstimmung von gemessenem und berechnetem Temperaturprofil gemessen.

Wäre es möglich die wahren Reaktionsgeschwindigkeitsgesetze zu finden, dann würde ein Fehler im Umsatzgrad allein durch das math. Modell der Wärmeübertragung beeinflusst und durch eine Parameteroptimierung wäre es dann möglich den wahren Wärmeübertragungsmechanismus zu erfassen.

Da aber keine "wahren" Reaktionsgeschwindigkeitsgesetze gefunden werden können, sondern immer nur Näherungslösungen, gehören bei einer Parameteroptimierung die kinetischen und im erweiterten Sinn die effektiven Wärmetransport-Parameter zusammen und sollten auch in dieser Kombination verwendet werden.

4. In der Fragestellung eins tritt im isothermen Fall $\frac{1}{r(\xi, T)}$ nicht in einer rückgekoppelten Schleife auf, deshalb kann sich der Fehler nicht aufschaukeln.
5. Da sich ein Fehler, der in einem Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz steckt in einem adiabatisch betriebenen Integralreaktor aufschauelt, stellt ein adiabatisch betriebener Rohrreaktor das ideale Kontrollinstrument dar um Daten, die aus dem Kreislaufreaktor stammen zu prüfen. Aus der Richtung und Größe des Fehlers (= Differenz aus vorausgesagtem und gefundenem Umsatzgrad) läßt sich sofort eine Richtung angeben in der bisher verwandte Parameter geändert werden müssen um eine bessere Übereinstimmung von Voraussage und Experiment zu erreichen. Diese Aussage gilt nur solange die verwandte Reaktorlänge $L < L^*$ ist. Wobei L^* für das zutreffende mathematische Modell mit Hilfe von (2.9.2-13) gefunden werden muß.

2.10 Konzentrationsschwankungen als Störung in einem stationär betriebenen Kreislaufreaktor

Beim Betrieb eines Kreislaufreaktors treten manchmal Störungen in der Gasversorgung auf, die den bereits erreichten stationären Zustand stören. Es erhebt sich daher die Frage, wie lange gewartet werden muß, bis sich der Kreislaufreaktor wieder im stationären Zustand befindet.

Um das Problem zu vereinfachen wird von einem binären Gemisch mit der Komponente i ausgegangen. Die Störung in der Gasversorgung soll eine Konzentrationsänderung im Zulauf - an der Stelle (0) - Abb. 2.1 - zur Folge haben wie sie in der Abb. 2.11 dargestellt ist.

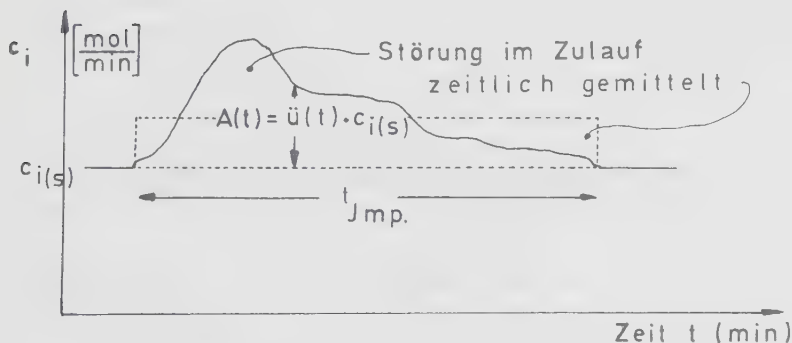


Abb.: 2.11 Zeitlicher Verlauf einer Störung

Die momentane Konzentration einer Komponente i im Gasgemisch läßt sich mit der Gleichung (2.10-1) beschreiben.

$$c_i(t) = c_{i(s)} (1 + \ddot{u}(t)) \quad (2.10-1)$$

$$\text{bzw. } \ddot{u}(t) = \frac{c_i(t) - c_{i(s)}}{c_{i(s)}}$$

Hierbei soll $\ddot{u}(t)$ als relative Überhöhung bezeichnet werden. Durch zwei Größen läßt sich das Ausmaß der Störung kennzeichnen:

- 1) $\ddot{u} \Big|_t$: relative Überhöhung
- 2) t_{Imp} : Dauer der relativen Überhöhung.

Eine weitere Vereinfachung des Problems wird dadurch erreicht, daß von einer mittleren zeitunabhängigen Überhöhung $\bar{u}$ entsprechend (2.10-2) ausgegangen wird.

$$\bar{u} = \frac{1}{t_{\text{Imp}}} \cdot \int_0^{t_{\text{Imp}}} \ddot{u}(t) dt \quad (2.10-2)$$

Während der Dauer eines Störimpulses t_{Imp}^* wird eine Stoffmenge n der Markierungs-Substanz i zusätzlich in den Kreislaufreaktor über die Stelle (0) (vgl. Abb. 2.1) - entsprechend (2.10-3) - eingeschleust.

$$(0) n = D(0) \cdot c_{i(s)} \int_0^{t_{\text{Imp}}} \ddot{u}(t) \cdot dt \quad (2.10-3)$$

Mit der relativen Überhöhung $\ddot{u}(t)$ ist die absolute Überhöhung $A(t)$ durch die Beziehung (2.10-4) verbunden.

$$c_{i(s)} \cdot \ddot{u}(t) = A(t) \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{ml}} \right] \quad (2.10-4)$$

Läuft die Störung über den Punkt (M) in den Kreislaufreaktor hinein, so gilt - ohne ablaufende Reaktion - hinter der Mischstelle M stets

$$(0) A(t) \cdot D(0) = (M) A(t) (\varphi D(0) + D(0)) = (M) A(t) (\varphi + 1) \cdot D(0) \quad (2.10-5)$$

$$\text{Vor. } (2) A(t) = 0$$

$(x)^A$: soll dabei die absolute Überhöhung an der Stelle x bedeuten.

Betrachtet man das zeitliche Schicksal eines Massenimpulses im Kreislaufreaktor so empfiehlt es sich die Zeit in Vielfachen der Umlaufzeit eines nichtausgeschleusten Moleküls anzugeben. Drei Zeiten sind in diesem Zusammenhang von Bedeutung: (Vgl. Abb. 2.1)

1. t_{u1} = Umlaufzeit von dem Punkt (M) zu dem Punkt (1)

2. t_{u2} = Umlaufzeit von dem Punkt (1) zu dem Punkt (2)

3. t_u = Gesamtumlaufzeit

Die einzelnen Umlaufzeiten lassen sich aus den entsprechenden Partialvolumina V_1 und V_2 , dem Kreislaufverhältnis φ und dem Zulauf $D_{(0)}$ nach (2.10-6) berechnen.

$$\begin{aligned} t_{u1} &= \frac{V_1}{(1+\varphi) D_{(0)}} \\ t_{u2} &= \frac{V_2}{\varphi D_{(0)}} \\ t_u &= t_{u1} + t_{u2} = \frac{V_1 \cdot \varphi + V_2 \cdot (1+\varphi)}{D_{(0)} \cdot \varphi \cdot (1+\varphi)} \quad (2.10-6) \end{aligned}$$

Hierbei soll V_1, V_2 die Partialvolumina zwischen M $\curvearrowright$ 1, bzw. 1 $\curvearrowright$ 2 bedeuten, und $V = V_1 + V_2$ sein.

Da die chem. Reaktionen die Betrachtungen kompliziert, wird zuerst von folgendem idealen System ausgegangen:

1. keine chemische Reaktion
2. Impulsdauer $t_{\text{Imp}} = t_u$
3. ideales Filter im Ausgang des Kreislaufreaktors vorhanden, das alle Moleküle der Komponente i zurückhält
4. die stationäre Konzentration der Komponente i $c_{i(s)} \approx 0$.

Wegen des Filters im Ausgang des Kreislaufreaktors ist der Konzentrationsimpuls in dem Reaktor gespeichert (2.10-7).

Es gilt:

$$\begin{matrix} (y) \\ (1) \end{matrix} A = \frac{\varphi}{1+\varphi} \quad \begin{matrix} (y) \\ (2) \end{matrix} A = \frac{\varphi}{1+\varphi} \quad \begin{matrix} (y+1) \\ (2) \end{matrix} A \quad \text{Vor. } y > 1 \quad (2.10-7)$$

wobei $\begin{matrix} (y) \\ A \end{matrix}$: die absolute Überhöhung an der Stelle x
 $\begin{matrix} (x) \end{matrix}$ während des y-ten Umlaufes bedeuten soll.

Es wird bei dieser Behauptung vorausgesetzt, daß sich die Form des Impulses während der y Umläufe nicht verändert.

Wird der Filter ausgebaut, so haben die Moleküle entsprechend den ausgeschleusten Volumenströmen die Chance, den Kreislaufreaktor zu verlassen (vgl. Abschnitt 2.1 , Abb. 2.1).

Betrachtet man dann die Masse eines Impulses nach dem 1. Umlauf, so hat sie sich entsprechend (2.10-8) vermindert

$$\begin{matrix} (1) \\ (M) \end{matrix}^m = \frac{\varphi}{\varphi+1} \quad \begin{matrix} (0) \\ (M) \end{matrix}^m$$

und (2.10-8)

$$\begin{matrix} (1) \\ (M) \end{matrix} A = \frac{\varphi}{\varphi+1} \quad \begin{matrix} (0) \\ (M) \end{matrix} A$$

Beim ψ -ten Umlauf gilt

$$\begin{matrix} (\psi) \\ (M) \end{matrix} A = \left(\frac{\varphi}{1+\varphi} \right)^\psi \quad \begin{matrix} (0) \\ (M) \end{matrix} A \quad (2.10-9)$$

und

$$\begin{matrix} (0) \\ (M) \end{matrix} A = \frac{1}{1+\varphi} \cdot \begin{matrix} (0) \\ (0) \end{matrix} A \quad \text{Vor. } (2) A=0 \quad (2.10-10)$$

Im Sonderfall $t_{\text{Impuls}} = t_u$ erhöht sich im Kreislauf zu Beginn das Konzentrationsniveau $c_{i(s)}$ um den Betrag

$$\Delta A = \frac{1}{1+\varphi} \quad (0) A \quad (2.10-11)$$

das sich mit der Zeit entsprechend (2.10-9) wieder dem der ursprünglichen Höhe $c_{i(s)}$ annähert.

Ist die Impulsdauer größer wie die Umlaufzeit t_u so sind die Verhältnisse komplizierter.

Zuerst ermittelt man aus den Verhältnissen von t_{Imp} und t_u die Anzahl der ganzen vollständigen Umläufe ψ und den zeitlichen Überschuß l nach (2.10-12)

$$\frac{t_{\text{Imp}}}{t_u} = \psi + \frac{l}{t_u} \quad (2.10-12)$$

ψ : = Anzahl der vollständigen Umläufe

l : = Rest, der bei der Division anfällt.

Durch die ψ vollständigen Umläufe erhöht sich das Konzentrationsniveau in dem Kreislaufreaktor entsprechend (2.10-13) falls das ideale Filter für die Komponente i eingebaut wird

$$\Delta A = \frac{\psi}{1+\varphi} \quad \begin{matrix} (0) \\ A \\ (M) \end{matrix} \quad (2.10-13)$$

Wird das ideale Filter ausgebaut, so gilt für die Masse des Impulses, die sich zum Zeitpunkt des Impulsendes in dem Kreislaufreaktor befindet (2.10-15). Hierbei wird die ursprüngliche Gesamtmasse des Impulses wie sie durch die Schnittstelle (0) hindurchgeströmt ist, als $m_{D,0}$ bezeichnet.

Die Gesamtstoffmenge $n_{D,0}$ - gemessen in mol - ist durch (2.10-14) mit der Gesamtmasse $m_{D,0}$ verbunden und kann alternativ

$$m_{D,0} = n_{D,0} \cdot M \quad (2.10-14)$$

verwendet werden.

Der Gesamtimpuls wird in ψ Einzelimpulse mit der Impulsdauer $t_{\text{Imp}} = t_u$ zerlegt, die nacheinander in den Kreislaufreaktor hineinlaufen. Diese Einzelimpulse enthalten die Einzelmasse $m_E = D(0) \cdot \bar{A} \cdot t_u \cdot M$

$$m_S \left| \begin{array}{l} \\ t=t_{\text{Imp.}-\text{Ende}} \end{array} \right. = \left(\frac{\varphi}{1+\varphi} \right)^{\psi} \cdot \frac{m_{D,0}}{\psi + \frac{1}{t_u}} + \left(\frac{\varphi}{1+\varphi} \right)^{\psi-1} \cdot \frac{m_{D,0}}{\psi + \frac{1}{t_u}} + \dots + \left(\frac{\varphi}{1+\varphi} \right) \cdot \frac{m_{D,0}}{\psi + \frac{1}{t_u}} \quad (2.10-15)$$

Wenn das Impulsende über den Mischpunkt in den Kreislaufreaktor hineingeflossen ist, dann ist in q weiteren t_u -Zeiträumen noch Reste des ursprünglichen Impulses vorhanden. Dieser Restbestand an der Impulsmasse im System berechnet sich nach (2.10-16)

$$m_S \left| \begin{array}{l} \\ t=t_{\text{Imp.}-\text{Ende}} + q \cdot t_u \end{array} \right. = \left(\frac{\varphi}{1+\varphi} \right)^{\psi+q} \cdot \frac{m_{D,0}}{\psi + \frac{1}{t_u}} + \dots + \left(\frac{\varphi}{1+\varphi} \right)^{q+1} \cdot \frac{m_{D,0}}{\psi + \frac{1}{t_u}} \quad (2.10-16)$$

Wird der Bruch $\frac{\varphi}{1+\varphi} = Z$ gesetzt ($Z < 1, \forall \varphi > 0$), so erhält man für (2.10-15)

$$m_S \left| \begin{array}{l} \\ t=t_{\text{Imp.-Ende}} \end{array} \right. = (Z^{\psi-1} + Z^{\psi-2} + \dots + 1) Z \cdot m_E \quad (2.10-17)$$

Der rechts in der Klammer stehende Ausdruck stellt eine geometrische Reihe dar, für die sich eine Teilsumme angeben läßt [2.16]. Man darf deshalb (2.10-17) umformulieren zu (2.10-18)

$$m_S \left| \begin{array}{l} \\ t=t_{\text{Imp.-Ende}} \end{array} \right. = \frac{1 - Z^{\psi}}{1 - Z} \cdot Z \cdot m_E \quad (2.10-18)$$

Entsprechende Überlegungen führen bei (2.10-16) zur Form (2.10-19).

$$m_S \left| \begin{array}{l} \\ t_{\text{Imp.-E.}} \\ + q \cdot t_u \end{array} \right. = (Z^{\psi-1} + Z^{\psi-2} + \dots + 1) Z^{q+1} \cdot m_E =$$

$$m_S \left| \begin{array}{l} \\ t_{\text{Imp.-E.} + q \cdot t_u} \end{array} \right. = \frac{1 - Z^{\psi}}{1 - Z} \cdot Z^{q+1} \cdot m_E \quad (2.10-19)$$

Die Gleichungen (2.10-18) und (2.10-19) beschreiben den momentanen Stand der Impulsmasse in der Wachstumsphase und in der Abklingphase. In beiden Fällen ist die in dem System vorhandene Impulsmasse der Masse des Einzelimpulses proportional.

Die Abhängigkeit der gespeicherten Impulsmasse m_s $\Big|_{t=t_{\text{Imp. Ende}}}$

von der Impulsdauer und der Abhängigkeit vom Kreislaufverhältnis wird in der Größe $F(\psi, Z)$ zusammengefaßt. Läßt man für ψ in der Summenformel nicht nur die natürlichen Zahlen, sondern auch die dazwischen liegenden positiven reellen Zahlen zu, dann kann der Differentialquotient $\dot{F}(\psi, Z)$, der mit der Speicherungsgeschwindigkeit identisch ist, gebildet werden.

Physikalisch sind allerdings nur die ganzzahligen Werte von ψ sinnvoll. Durch die Konvention

$$\frac{t_{\text{Imp}}}{t_u} = \frac{1}{t_u} + \psi \stackrel{!}{=} \psi_{\text{neu}}$$

eine Erweiterung von (2.10-12), gilt (2.10-21) wieder allgemein. Für die Wachstumsphase gilt:

$$F(\psi, Z) = \frac{1 - Z^\psi}{1 - Z} \quad Z \quad (2.10-20)$$

$$\dot{F}(\psi, Z) = \frac{\partial F(\psi, Z)}{\partial \psi} = - \frac{Z^{\psi+1}}{1-Z} \ln Z \quad (2.10-21)$$

Die Speicherungsgeschwindigkeit $\dot{F}(\psi, Z)$ ist stets für alle Z , ($0 < Z < 1$) positiv.

Differenziert man die Speicherungsgeschwindigkeit $\dot{F}(\psi, Z)$ nach $\partial \psi$, so zeigt sich, daß die Steigung stets für alle Z ($0 < Z < 1$) negativ ist und monoton abnimmt.

$$\frac{\partial \dot{F}(\psi, Z)}{\partial \psi} = - \frac{(\ln Z)^2}{1 - Z} \cdot Z^{\psi+2} \quad (2.10-22)$$

Entsprechend erhält man für die Abklingphase:

$$F(\psi, Z, q) = \frac{(1-Z^\psi)}{1-Z} Z^{q+1}$$

$$\dot{F}(\psi, Z, q) = \frac{\partial F(\psi, Z, q)}{\partial q} = + \frac{(1-Z^\psi) Z^{q+1}}{1-Z} \ln Z \quad (2.10-23)$$

Die Speichergeschwindigkeit $\dot{F}(\psi, Z, q)$ ist für alle Z , ($0 < Z < 1$) stets negativ.

Differenziert man die Speichergeschwindigkeit $\dot{F}(\psi, Z, q)$ nach ∂q , so zeigt sich, daß die Steigung stets für alle Z , ($0 < Z < 1$) positiv ist und monoton abnimmt.

$$\frac{\partial \dot{F}(\psi, Z, q)}{\partial q} = + \frac{1-Z^\psi}{1-Z} \cdot Z^{q+1} \cdot (\ln Z)^2 \quad (2.10-24)$$

Aus der Beziehung (2.10-21) läßt sich ein Kriterium gewinnen, das es gestattet die Zeit abzuschätzen, die verstrichen sein muß, bis sich das System wieder im quasi-stationären Zustand befindet. Ein quasi-stationärer Zustand soll als stationär betrachtet werden, wenn die relative Differenz von Speichergeschwindigkeiten von zwei Zeiten ψ^* und ψ^{**} einen bestimmten Wert $L(F(\psi^*, Z)/F(\psi^{**}, Z))$ nicht unterschreiten (2.10-25).

$$L(\dot{F}(\psi^*, Z)/\dot{F}(\psi^{**}, Z)) = \frac{\dot{F}(\psi^*, Z) - \dot{F}(\psi^{**}, Z)}{\dot{F}(\psi^{**}, Z)} = \frac{Z^{\psi^*}}{Z^{\psi^{**}}} - 1$$

(2.10-25)

dabei soll $\psi^* < \psi^{**}$ sein.

Schreibt man für den Quotienten $L(\dot{F}(\psi^*, Z)/\dot{F}(\psi^{**}, Z))$ einen bestimmten Wert vor, so läßt sich das gesuchte Kriterium in der Form (2.10-26) anschreiben

$$\psi^* + \frac{\ln (L(\dot{F}(\psi^*, Z)/\dot{F}(\psi^{**}, Z))+1)}{|\ln Z^*|} = \psi^{**} \quad (2.10-26)$$

Wählt man willkürlich $\psi^* = 1$, so läßt sich für beliebig vorgegebene modifizierte Kreislaufverhältnisse Z und den beliebig vorgegebenen Quotienten $L(\dot{F}(\psi^*, Z)/\dot{F}(\psi^{**}, Z))$, die Zeit ψ^{**} berechnen.

Für drei Grenzwerte von $L(\dot{F}(\psi^*, Z)/\dot{F}(\psi^{**}, Z))$ wurden diese Berechnungen nach (2.10-26) durchgeführt (siehe Abbildung Abb. 2.12)

Bei dem Abklingvorgang kann man ähnlich argumentieren, man erhält statt (2.10-25) die Gleichung (2.10-27) und (2.10-28)

$$L(\dot{F}(\psi, Z, q^*)/\dot{F}(\psi, Z, q^{**})) = \frac{\dot{F}(\psi, Z, q^*)}{\dot{F}(\psi, Z, q^{**})} - \dot{F}(\psi, Z, q^{**}) = \frac{Z^{q^*}}{Z^{q^{**}}} - 1 \quad (2.10-27)$$

$$q^* + \frac{\ln (L(\dot{F}(\psi, Z, q^*)/\dot{F}(\psi, Z, q^{**}))+1)}{|\ln Z|} = q^{**} \quad (2.10-28)$$

Die Abbildung Abb. 2.12 gilt also auch für den Abklingvorgang.

Als weitere Konsequenz ist zu vermerken, daß nach diesem Steigungs-Kriterium (2.10-26) und (2.10-28) der Übergang in den neuen stationären Zustand die gleiche Zeit erfordert.

Für die Beendigung des Abklingvorganges läßt sich noch ein anderes Kriterium formulieren, daß sich auf die Impulsmassen-Verhältnisse bei Beginn und zu einem späteren Zeitpunkt des Abklingvorganges bezieht. Betrachtet man den Zustand wieder als stationär, wenn die Stoffmenge des Impulses bis auf den Rest $100 \cdot L_{m_S} \%$ aus dem Reaktor ausgeschleust worden ist, so läßt sich nach Auflösen von (2.10-29) nach q - diese Zeit gemessen in t_u - Einheiten berechnen.

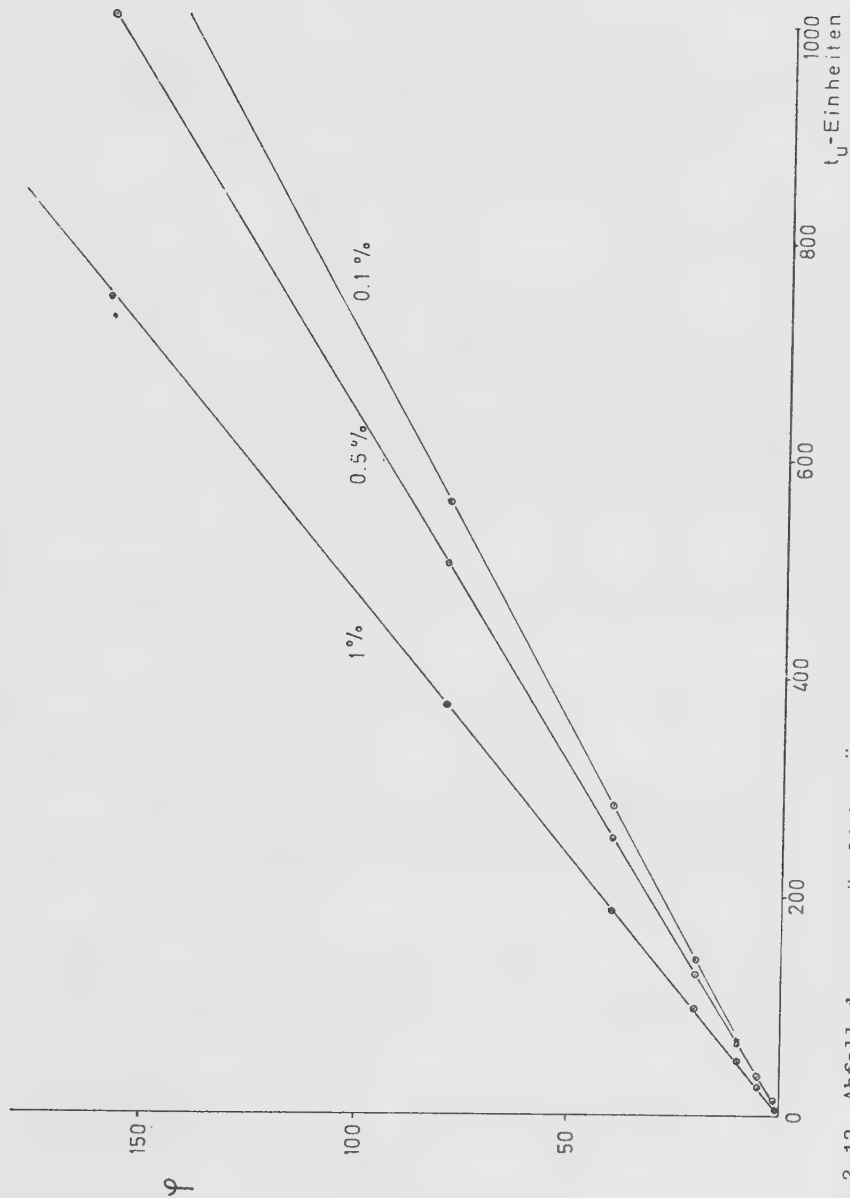


Abb. 2.12 Abfall der ursprünglichen Änderungsgeschwindigkeit im Zeitraum y auf x %

$$L \cdot m_S \Big|_{t=t_{\text{Imp. Ende}}}^{m_S \cdot t=t_{\text{Imp. Ende}} + q \cdot t_u} = \frac{(1-Z)^\psi \cdot Z^{q^* + \frac{1}{m_E}} \cdot (1-Z)}{(1-Z) (1-Z)^\psi \cdot Z \cdot m_E}$$

$$q^* = \frac{\ln(L \cdot m_S)}{\ln Z} \quad (2.10-29)$$

In der Gleichung (2.10-18) wird ein Zusammenhang zwischen der im Zeitraum t_u eingeströmten Menge m_E und der im System zum Zeitpunkt $\psi \cdot t_u$ gespeicherten Menge hergestellt. Die in dieser Gleichung aufgestellte Bezeichnung läßt sich aber auch so auffassen, daß die konstante Massenzuflußgeschwindigkeit an der Stelle (0) $\dot{m}_E$ mit der variablen scheinbaren Massenzuflußgeschwindigkeit des Systems $\dot{m}_S$ über den Faktor $F(\psi, Z)$ miteinander verbunden sind.

$$\dot{m}_S = \frac{1-Z^\psi}{1-Z} \cdot Z \cdot \dot{m}_E = F(\psi, Z) \cdot \dot{m}_E \quad (2.10-30)$$

und

$$\ddot{m}_S = F(\psi, Z) \cdot \ddot{m}_E \quad \text{wenn } \ddot{m}_E = 0$$

Für den Abklingvorgang wird die zum Zeitpunkt des Impuls-ende gespeicherte Masse mit dem Rest dieser Masse nach $q \cdot t_u$ Zeiteinheiten durch den Faktor $F(q, Z)$ verbunden

$$\begin{aligned} m_S \Big|_{t=t_{\text{Imp. Ende}} + q \cdot t_u}^{= \frac{1-Z^\psi}{1-Z} \cdot Z \cdot m_E \cdot Z^q} &= m_S \Big|_{t=t_{\text{Imp. Ende}}} \cdot Z^q \\ &= F(q, Z) \cdot m_S \Big|_{t=t_{\text{Imp. Ende}}} \end{aligned} \quad (2.10-31)$$

Auch hier kann analog (2.10-30) eine Formel angegeben werden, die die Massenabflußgeschwindigkeit zum Zeitpunkt $q=0$ und $q^*=q$ - gemessen in t_u -Einheiten - miteinander verknüpft (2.10-32) sind.

$$\left. \dot{m}_S \right|_{t=t_{\text{Imp.}-\text{Ende}} + q \cdot t_u} = Z^q \cdot \left. \dot{m}_S \right|_{t=t_{\text{Imp.}-\text{Ende}}} = F(q, Z) \cdot \left. \dot{m}_S \right|_{t=t_{\text{Imp.}-\text{Ende}}} \quad (2.10-32)$$

Mit dem Ablaufen einer chemischen Reaktion werden die Verhältnisse bedeutend komplizierter. Im folgenden soll zuerst die Wirkung von einem Konzentrationsimpuls mit einer Impulsdauer $t_{\text{Imp}} = t_u$ betrachtet werden. Ferner seien alle Aussagen zuerst auf einen homogenen isothermen Kreislaufreaktor beschränkt.

Wie schon früher bemerkt wurde, läßt sich der homogene Kreislaufreaktor zwischen den Punkten (M) und (2) als Integralreaktor mit einer Anzapfung an dem Punkt (1) auffassen.

Für diesen Integralreaktor gilt die instationäre Massenbilanz

$$+ \frac{\partial \xi(t, z)}{\partial t} = - \frac{D}{Q} \cdot \frac{\partial \xi(t, z)}{\partial z} + r(c_{i(0)}, \xi(t, z)) \quad (2.10-33)$$

Subtrahiert man von dieser Gleichung die stationäre Massenbilanz (2.10-34) indes (s) stationär

$$0 = - \frac{D}{Q} \cdot \frac{d \xi_s(z)}{dz} + r_s(c_{i(0)}, \xi_s(z)) \quad (2.10-34)$$

und berücksichtigt (2.10-35) und (2.10-36)

$$\Delta \xi(t, z) = \xi(t, z) - \xi_s(z) \quad (2.10-35)$$

$$r(c_i(0), \xi(t, z)) = r_s(c_i(0), \xi_s) + \left. \frac{d r(c_i(0), \xi)}{d \xi} \right|_{\xi=\xi_s} \cdot \Delta \xi$$

(gilt nur für kleine Störungen $\Delta \xi$)

(2.10-36)

so gewinnt man die Form (2.10-37)

$$\frac{\partial \Delta \xi(t, z)}{\partial t} = - \frac{D}{Q} \cdot \frac{\partial \xi(t, z)}{\partial z} + \left. \frac{d r(c_i(0), \xi(t, z))}{d \xi} \right|_{\xi=\xi_s} \cdot \Delta \xi$$

(2.10-37)

Mit den Abkürzungen (2.10-38) und (2.10-39) vereinfacht sich (2.10-37) zu (2.10-40)

$$y(t, z) = \Delta \xi(t, z) \quad (2.10-38)$$

$$w(z) = \left. \frac{d r(c_i(0), \xi)}{d \xi} \right|_{\xi=\xi_s(z)} \quad (2.10-39)$$

$$v = \frac{D}{Q}$$

$$\frac{\partial y(t, z)}{\partial t} = - v \cdot \frac{\partial y(t, z)}{\partial z} + w(z) \cdot y(t, z) \quad (2.10-40)$$

Für eine Reaktion mit Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung ist $w(z)$ eine Konstante.

Anschließend verwandelt man die Gleichung (2.10-40) in ihre Laplace-Transformierte, die sich wegen $y(t=0, z=0) = 0$ vereinfacht zu

$$s \cdot Y - y(0, z) = s \cdot Y = - v \cdot \frac{dY}{dz} + w(z) \cdot Y \quad (2.10-41)$$

wobei $Y = Y(s) = \mathcal{L}[y(t)]$ ist.

Durch Umformen läßt sich aus (2.10-41) die Laplacetransformierte Differentialgleichung (2.10-42) erhalten, die sich durch die

$$\frac{dY}{dz} = - \frac{s - w(z)}{v} \cdot Y \quad (2.10-42)$$

Methode, Trennung der Variablen, einfach analytisch integrieren läßt, falls $w(z) = \text{const.}$ ist.

$$Y = Y(s, z=0) \cdot e^{-\frac{s-w}{v} \cdot z} \quad (2.10-43)$$

Die Nebenbedingung $w(z) = \text{const.}$ ist gleichbedeutend damit, daß von der Gleichung (2.10-42) an, nur Reaktionen 1. Ordnung betrachtet werden.

Wenn diese Voraussetzung nicht zutrifft, muß die rechte Seite der Gleichung (2.10-42) numerisch integriert werden.

Rechteckimpulse mit der Impulshöhe $\hat{F}(t) = 1$ im Intervall $a \leq t \leq b$ haben eine Laplacetransformierte Form (2.10-44) [2.17]

$$\hat{F}(t) \begin{array}{c} \circ \text{---} \bullet \end{array} f(s) \quad \mathcal{L}(\hat{F}(t)) = f(s) = Y(s)$$

$$Y(s) = \mathcal{L}(\text{Rechteckimpuls}) = \frac{e^{-as} - e^{-bs}}{s} \quad (2.10-44)$$

Falls $a = 0$ ist geht (2.10-44) in (2.10-45) über.

$$Y(s) = \mathcal{L}(\text{Rechteckimpuls}) = \frac{1 - e^{-bs}}{s} \quad (2.10-45)$$

Wie schon früher, sollen auch hier nur Rechteckimpulse zugelassen sein. Wird dieser Laplace transformierte Rechteckimpuls (2.10-45) in (2.10-43) eingesetzt, so erhält man die Gleichung (2.10-46)

$$Y(s, z) = \frac{1 - e^{-bs}}{s} \cdot e^{-\frac{s-w}{v} z} \quad (2.10-46)$$

die durch weiteres Umformen und durch die Rücktransformation in den Zeitbereich in Gleichung (2.10-47) übergeht.

$$y(t,z) = \mathcal{L}^{-1} Y(s,z) = y_0 \cdot e^{+\frac{z}{v} w} \cdot \left[u\left(t - \frac{z}{v}\right) - u\left(t - \frac{z}{v} - b\right) \right] \quad (2.10-47)$$

$y_0 = y(t=0, z=0)$ stellt einen Skalierungsfaktor dar. Die Funktion $u\left(t - \frac{z}{v}\right)$ ist der Einheitssprung der je nach dem Ort z , für alle $t > \frac{z}{v}$ den Wert eins hat, entsprechendes gilt für $u\left(t - \frac{z}{v} - b\right)$.

Die Funktion $y(t,z)$ wird nur an zwei Stellen ausgewertet.

Die Ortskoordinate z läßt sich aus dem Partialvolumina V_1, V_2 nach (2.10-48) berechnen.

$$z = z_1 + z_2 = \frac{V_1}{Q_1} + \frac{V_2}{Q_2} = \frac{(V_{\text{Ges}} - V_2)Q_2 + V_2 \cdot Q_1}{Q_1 \cdot Q_2} \quad (2.10-48)$$

Q_1, Q_2 sind mittlere Querschnitte in den einzelnen Teilen des Reaktors, dabei soll der Index auf die Endpunkte (1:M $\wedge$ 1; 2:1 $\wedge$ 2) hinweisen.

Mit den früher definierten Umlaufzeiten t_{u1} , t_{u2} und t_u sind die formalen Längsabmessungen z_1 und z_2 durch die Gleichung (2.10-49) verbunden

$$\begin{aligned} t_{u1} &= \frac{V_1}{D_{(o)} \cdot (1 + \varphi)} = \frac{z_1}{v_1} \\ t_{u2} &= \frac{V_2}{D_{(o)} \cdot \varphi} = \frac{z_2}{v_2} \\ t_u &= \frac{z_1}{v_1} + \frac{z_2}{v_2} \end{aligned} \quad (2.10-49)$$

Nach den bisherigen umfangreichen Vorarbeiten kann das eigentliche Problem angegangen werden, nämlich die Wirkung von Konzentrationsimpulsen in Integralreaktoren, die mit einer Rückführungsschleife betrieben werden.

Zuerst sei auch hier noch $t_{\text{Imp}} = t_u = \frac{z}{v}$. Im ersten Umlauf - gekennzeichnet durch oberen Index ψ gleich eins hat die Reaktionszahlendifferenz definiert nach (2.10-35) und (2.10-38) ihren nach (2.10-47) berechneten Wert.

An der Stelle (1)

$$\begin{aligned} \Delta \xi^{(1)}(t_{u1}, z_1) &= \Delta \xi^{(0)} \cdot e^{+t_{u1} \cdot w} \cdot [u(t-t_{u1}) - u(t-t_{u1}-t_{\text{Imp}})] \\ (1) \qquad \qquad \qquad (M) \end{aligned} \quad (2.10-50)$$

t_{Imp} ist mit b identisch.

An der Stelle (2) gilt stattdessen

$$\begin{aligned} \Delta \xi^{(1)}(t_{u2}, z_2) &= \Delta \xi^{(1)} \cdot e^{+t_{u2} \cdot w} \cdot [u(t-t_{u1}-t_{u2}) - u(t-t_{u1}-t_{u2}-t_{\text{Imp}})] \\ (2) \qquad \qquad \qquad (1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= \Delta \xi^{(0)} \cdot e^{+(t_{u2}+t_{u1}) \cdot w} \cdot [u(t-t_{u1}-t_{u2}) - u(t-t_{u1}-t_{u2}-t_{\text{Imp}})] \\ &\qquad \qquad \qquad (M) \end{aligned} \quad (2.10-51)$$

Die in den Ausdrücken für den Einheitssprung aufgeführte Zeit t wird für alle Umläufe mit $\psi \geq 1$ durch die nach (2.10-52) transformierte Echtzeit t_E - gerechnet vom Impulsbeginn an der Stelle (M) - ersetzt.

$$t = t_E - (\psi - 1) t_u \quad (2.10-52)$$

Da nach der Voraussetzung $t_{\text{Imp}} = t_u$ sein soll wird der Impuls in dem 2. Umlauf durch das ankommende Frischgas verdünnt. Aufgrund der Volumenstromverhältnisse gilt

$$\Delta \xi^{(2)}_{(M)} = \frac{\psi}{\psi + 1} \cdot \Delta \xi^{(1)}_{(2)} \quad (2.10-53)$$

dieser "neue" Impuls läuft nun von (M) aus erneut nach dem Punkt (1). Seine Größe berechnet sich entsprechend (2.10-54) in verallgemeinerter Form für den ψ -ten Umlauf angeschrieben:

$$\begin{aligned} \Delta \xi_{(x)}(t_{ux}, z_x) &= \Delta \xi_{(M)}^{(0)} \cdot e^{+w'} \cdot \left(\frac{\varphi}{\varphi+1}\right)^{\psi-1} \cdot \left[u(t-(x-1)t_{u1}-t_{ux}) - \right. \\ &\quad \left. - u(t-(x-1)t_{u1}-t_{ux}-t_{Imp}) \right] \end{aligned} \quad (2.10-54)$$

Dabei soll $x = 1$ für Punkt (1)

$x = 2$ für Punkt (2)

$w' = [t_u \cdot (\psi-1) + t_{u2} \cdot (x-1) + t_{u1}] \cdot w$ sein.

Die Formel (2.10-54) stellt also das Analogon zur Formel (2.10-9) der früheren Ableitungen dar.

Die Sprungfunktionsdifferenz $\Delta u(t-t_{ux})$ blendet aus der stetigen Funktion $e^{w'}$ Teilstücke aus.

Alle bisherigen Rechnungen gelten nur unter der Voraussetzung, daß die Form des Impulses bei den ψ Umläufen erhalten bleibt.

Mit der Gleichung (2.10-1) war die Überhöhung $\ddot{u}(t)$ eingeführt worden, eine Erweiterung ergibt (2.10-55)

$${}_{(0)}c_i(t) = {}_{(0)}c_{i(s)} \cdot (1 + \ddot{u}(t)) = {}_{(0)}c_{i(s)} + \Delta c(t) = {}_{(0)}c_{i(s)} + v_i \Delta_{(0)} \xi(t) \quad (2.10-55)$$

die den rein formalen Charakter von $\Delta_{(0)} \xi$ beweist.

Im weiteren ist und die Einschränkung $t_{Imp} = t_u$ fallen gelassen. Der Gesamtimpuls mit der Impulsdauer t_{Imp} wird, wie schon früher Teilimpulse, mit der Impulsdauer $t_{Teil-Imp.} = t_u$ zerlegt. Die Impulsfront des 1. Teilimpulses - genauer gesagt dessen Überreste - überlagert sich mit der Teilfront des 2. Teilimpulses im 2.-ten t_u -Abschnitt.

Für den Punkt (M) gilt eine Massenbilanz (2.10-56) die durch Umformen mit (2.10-55) und (2.10-57) in die Form (2.10-58) übergeht.

$$D_{(0)} \cdot \Delta_{(0)}^c \cdot t_u + D_{(0)} \cdot \varphi \cdot \Delta_{(2)}^c \text{Rest} \cdot t_u = D_{(0)} (1 + \varphi) \cdot \Delta_{(M)}^c \text{neu} \cdot t_u \quad (2.10-56)$$

$$\frac{1}{1+\varphi} \cdot \begin{matrix} (0) \\ \Delta \xi \\ (0) \end{matrix} = \begin{matrix} (1) \\ \Delta \xi \\ (M) \end{matrix} \quad (2.10-57)$$

$$\frac{1}{1+\varphi} \cdot \Delta_{(0)} \xi + \frac{\varphi}{1+\varphi} \cdot \begin{matrix} (1) \\ \Delta \xi \\ (2) \end{matrix} = \begin{matrix} (2) \\ \Delta \xi \\ (M) \end{matrix} \quad (2.10-58)$$

Entwickelt man (2.10-58) für die ersten drei t_u -Einheiten, so erkennt man sofort das allgemeine Bildungsgesetz (2.10-59)

$$\begin{aligned} \begin{matrix} (1) \\ \Delta \xi \\ (x) \end{matrix} &= \begin{matrix} (1) \\ \Delta \xi \\ (M) \end{matrix} \cdot e^{+w'} \cdot \left[B \right] \\ \\ \begin{matrix} (2) \\ \Delta \xi \\ (x) \end{matrix} &= \left[\begin{matrix} (1) \\ \Delta \xi \\ (M) \end{matrix} + Z \cdot \begin{matrix} (1) \\ \Delta \xi \\ (2) \end{matrix} \right] \cdot e^{+w'} \cdot \left[B \right] \\ &= \left[\begin{matrix} (1) \\ \Delta \xi \\ (M) \end{matrix} + Z \cdot \begin{matrix} (1) \\ \Delta \xi \\ (M) \end{matrix} e^{+w'} \right] \cdot e^{+w'} \cdot \left[B \right] \\ \\ \begin{matrix} (3) \\ \Delta \xi \\ (x) \end{matrix} &= \left[\begin{matrix} (1) \\ \Delta \xi \\ (M) \end{matrix} + Z \cdot e^{+w'} \cdot \left\{ \begin{matrix} (1) \\ \Delta \xi \\ (M) \end{matrix} + Z \cdot \begin{matrix} (1) \\ \Delta \xi \\ (M) \end{matrix} e^{+w'} \right\} \right] \cdot e^{+w'} \cdot \left[B \right] \\ &= \left[\begin{matrix} (1) \\ \Delta \xi \\ (M) \end{matrix} \cdot e^{+w'} + Z \cdot e^{+2w'} \cdot \begin{matrix} (1) \\ \Delta \xi \\ (M) \end{matrix} + Z^2 \cdot e^{+3w'} \cdot \begin{matrix} (1) \\ \Delta \xi \\ (M) \end{matrix} \right] \cdot \left[B \right] \\ \\ \Delta_{(x)}^{\psi} \xi &= \begin{matrix} (1) \\ \Delta \xi \\ (M) \end{matrix} \cdot \sum_{\psi=1}^{\psi^*} Z^{\psi-1} \cdot e^{+w'\psi} \cdot \left[B \right] \end{aligned} \quad (2.10-59)$$

(x) : hier Positionsangabe

Geht $w' \rightarrow 0$ so legt der Fall ohne Reaktion (1. Ordnung) vor, wie er schon in der Gleichung (2.10-17) beschrieben wurde.

(1)
 $\Delta \xi$ und m_E sind über die Beziehung (2.10-60) miteinander verbunden.
 (M)

$$m_E = D_{(0)} \bar{A} \cdot M \cdot t_u = D_{(0)} \cdot \Delta c \cdot M \cdot t_u = D_{(0)} t_u \cdot M \cdot v_i \cdot \frac{\Delta \xi}{(0)} \quad (2.10-60)$$

Der Klammerausdruck B, der die Ausdrücke für die Einheitssprünge enthält, hat nach (2.10-61)

$$\begin{aligned} [B] &= u(t_u \psi - (\psi-1) t_u - (x-1) t_{u1} - t_{ux}) - \\ &- u(t_u \psi - (\psi-1) t_u - (x-1) t_{u1} - t_{ux} - t_u) = \\ &= u_1 (t_u - (x-1) t_{u1} - t_{ux}) - u_2 (t_u - (x-1) t_{u1} - t_{ux} - t_u) = 1 \end{aligned} \quad (2.10-61)$$

den Wert eins (Index eingeführt zur Kennzeichnung).

Das letzte Gleichheitszeichen ist verständlich, wenn man folgende Zeilen betrachtet:

$$\begin{aligned} x = 1 \quad \forall t : t_u > t_{u1} \quad \wedge \quad u_1 &= +1 \quad \forall t : 0 < t_{u1} \quad \wedge \quad u_2 = 0 \\ x = 2 \quad \forall t : t_u \geq t_u \quad \wedge \quad u_1 &= +1 \quad \forall t : 0 < t_{u1} + t_{u2} \quad \wedge \quad u_2 = 0 \end{aligned}$$

Leider ist es nicht möglich (2.10-59) analog (2.10-18) weiter zusammenzufassen.

Zieht man aus der Formel (2.10-59) ein Z^{-1} vor das Summationszeichen, so läßt sich durch die Transformationsvorschrift (2.10-62)

$$S^{\psi} = Z^{\psi} \cdot e^{+w'\psi} = e^{\psi \ln Z} \cdot e^{+w'\psi} = e^{\psi (\ln Z + w')} \quad (2.10-62)$$

(2.10-59) umformen zu (2.10-63)

$$\begin{aligned} \Delta_{(x)}^{\psi^*} \xi &= \Delta_{(M)}^{(1)} \xi \cdot \sum_{\psi=1}^{\psi^*} Z^{\psi-1} e^{+w'\psi} = \frac{\Delta_{(M)}^{(1)} \xi}{Z} \sum_{\psi=1}^{\psi^*} Z^{\psi} \cdot e^{+w'\psi} = \\ &= \frac{\Delta_{(M)}^{(1)} \xi}{Z} \left\{ \left(\sum_{\psi=0}^{\psi^*} S^{\psi} \right) - 1 \right\} = \frac{\Delta_{(M)}^{(1)} \xi}{Z} \cdot \frac{1 - S^{\psi^*}}{1 - S} \cdot S \quad (2.10-63) \end{aligned}$$

Formel (2.10-63) ist mit der Formel (2.10-18) identisch wenn man Z durch S ersetzt und die Unterschiede von m_E und $\Delta_{(M)}^{(1)} \xi / Z$ vorläufig außeracht läßt. Deshalb lassen sich alle bisher abgeleiteten Kriterien übernehmen, die allerdings wegen der Beschränkung des Gültigkeitsbereiches (siehe Ableitung von (2.10-21)) nur für ganzzahlige ψ -Werte sinnvoll sind.

Übernimmt man die frühere Bezeichnungsweise (2.10-21), so kann man mit Hilfe der Gleichung (2.10-65) ein Steigungskriterium analog (2.10-26) für die Wachstumsphase formulieren.

$$\begin{aligned} \tilde{F}(\psi, Z) &= \frac{1 - S^{\psi}}{1 - S} \cdot S = \frac{1 - Z^{\psi} \cdot e^{+w'\psi}}{1 - Z \cdot e^{+w'}} \cdot Z \cdot e^{+w'} = \\ &= \frac{1 - e^{\psi \cdot (\ln Z + w')}}{1 - e^{(\ln Z + w')}} \cdot e^{(\ln Z + w')} \quad (2.10-64) \end{aligned}$$

$$\dot{\tilde{F}}(\psi, Z) = - \frac{Z^{\psi+1} e^{w'(\psi+1)}}{1 - Z \cdot e^{+w'}} \cdot (w' + \ln Z) = \frac{-e^{(\psi+1)(\ln Z + w')}}{1 - e^{(\ln Z + w')}} \cdot (w' + \ln Z) \quad (2.10-65)$$

$$\ddot{\tilde{F}}(\psi, Z) = \frac{-Z^{\psi+1} e^{w'(\psi+1)} w' (\ln Z + w')^2}{1 - Z \cdot e^{+w'}} = \frac{-e^{(\psi+1)(\ln Z + w')}}{1 - e^{(\ln Z + w')}} \cdot (\ln Z + w')^2 \quad (2.10-66)$$

$$\psi^* = \frac{\ln (L(\dot{\tilde{F}}(\psi^*, Z)/\dot{\tilde{F}}(\psi^{**}, Z)) + 1)}{\ln Z + w'} = \psi^{**} \quad (2.10-67)$$

Setzt man in der Gleichung $w' = 0$, so ist (2.10-67) mit dem früheren Steigungskriterium (2.10-26) identisch

In den verschiedenen Reaktionstypen irreversibel, reversibel und autokatalytischen wird die Reaktionsgeschwindigkeit entweder gar nicht, negativ oder positiv von den sich bildenden Produkten beeinflusst. In irrev. und rev. Reaktionen ist w' stets < 0 , in autokatalytischen Reaktionen vor dem Reaktionsgeschwindigkeitsmaximum stets > 0 , und nach diesem stets < 0 .

Dies hat zur Folge, daß das kritische $L(F(\psi^*, Z)/F(\psi^{**}, Z))$ -Verhältnis in autokatalytischen Reaktionen zu einem späteren Zeitpunkt erreicht wird (vgl. Abb. 2.13).

Wie die Abb. 2.13 zeigt, kann in autokatalytischen Reaktionen bei einer bestimmten Größe der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ein instabiles Verhalten resultieren.

Aus einer numerischen Studie folgt, daß das System mit zunehmendem Kreislaufverhältnis φ immer sensibler reagiert und bei einem φ -Wert von 100 schon bei einem νk -Wert von +0.1 nicht mehr stabil ist.

Fördert die Kreislaufpumpe nicht gleichmäßig so verursacht diese ungleichmäßige Förderung, bei exothermen Reaktionen eine Schwankung in der Wärmeabfuhr durch Konvektion.

Läuft eine exotherme Reaktion unter adiabatischen Bedingungen ab, so findet mit wachsenden ψ -Werten ein Übergang in Richtung der Pfeile (a) bzw.(b) statt.

In autokatalytischen exothermen Reaktionen besteht dann die Gefahr, daß der Reaktor instabil wird.

In irreversiblen und reversiblen Reaktionen kehrt das System beschleunigt in den neuen stationären Zustand zurück.

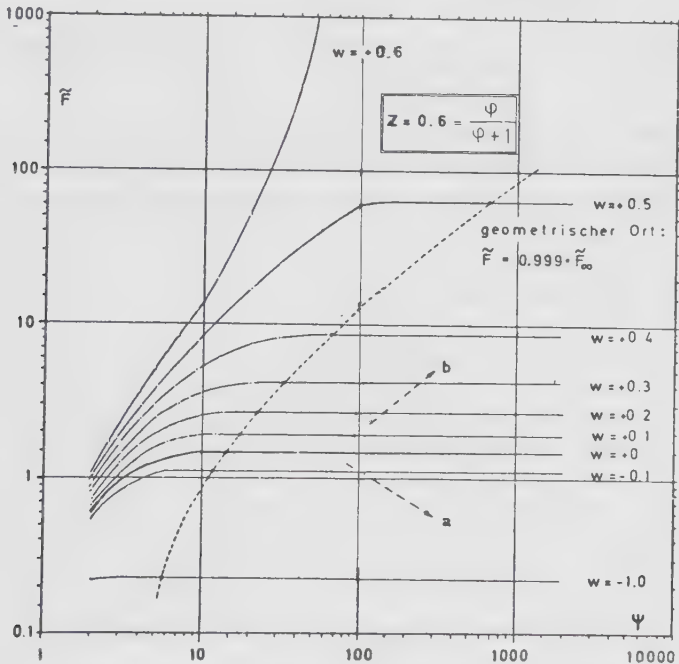


Abb. 2.13 Bewertungsfunktion F für eine Folge von Konzentrationsimpulsen als Funktion von vielfachen der Umlaufzeit. Ohne und mit Reaktion.

Vor. Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung.
Irrever. und irrever. autokatalytische Reaktion.

Diese normalerweise geringe Änderung kann in kritischen Fällen den Übergang in eine instabile Trajektorie erzwingen.

Eventuell ist dieser Mechanismus für einen oszillierenden Betrieb eines Kreislaufreaktors verantwortlich den Hugo [2.18] bei einer Untersuchung der CO-Oxidation beobachtet hat.

Autokatalytische Reaktionen mit einem Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung bezüglich eines Produktes sind mit Sicherheit selten, wenn zusätzlich verlangt wird, daß die Reaktion bezüglich des Ausgangsstoffes nach einem Gesetz 0.-ter Ordnung ablaufen soll.

Werden heterogen-katalytische Reaktionen betrachtet, die nach einem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus ablaufen, so sind Situationen denkbar, in denen das Gesetz zu dem gewünschten Sonderfall entartet.

Nimmt man ein Gesetz vom Typ

$$r = k_o \cdot e^{-\frac{E'}{T}} \cdot \frac{c_p \cdot c_A}{(1 + K_p \cdot c_p + K_A \cdot c_A)} \quad (2.10-68)$$

an, so vereinfacht sich (2.10-68) zu (2.10-69), falls $0 < K_p \ll 1 \ll K_A$ ist.

$$r = k_o \cdot e^{-\frac{E'}{T}} \cdot \frac{c_p}{K_A}$$

$$r = k_o \cdot e^{-\frac{E'}{T}} \cdot \frac{1}{K_A} \cdot (c_{op} + v_p \cdot \xi) \quad (2.10-69)$$

In irreversiblen und reversiblen Reaktionen wird das kritische $L(\tilde{F}(\psi^*, Z)/\tilde{F}(\psi^{**}, Z))$ -Verhältnis früher erreicht, als wenn keine Reaktion ablaufen würde. Falls $k_v \ll 0$ ist kann keine Störung des Konzentrationsniveaus im Kreislaufreaktor festgestellt werden.

Eine weitere Frage ist bisher nicht behandelt worden, wie sich Störungen nach Erreichen eines stationären Zustandes des Parameters Z , d.h. Störungen im Kreislaufverhältnis φ auswirken.

Differenziert man (2.10-67) nach dZ so hat man in (2.10-70) schon den gesuchten Zusammenhang

$$\frac{\partial \psi^{**}}{\partial Z} = + \frac{\ln \left(L \frac{\tilde{F}(\psi^{**}, Z)}{\tilde{F}(\psi^{**}, Z)} + 1 \right)}{(\ln Z + w)^2} \cdot \frac{1}{Z} \quad (2.10-70)$$

Eine Vergrößerung des modifizierten Kreislaufverhältnisses Z bewirkt eine proportionale Vergrößerung der Ausgleichszeit. Das System ist besonders sensitiv auf geringste Veränderungen von Z wenn $1 \gg Z \approx w$ ist.

Änderung von Z sind nach (2.10-71) gleichbedeutend mit Änderungen des Kreislaufverhältnisses φ :

$$Z = \frac{\varphi}{\varphi + 1} \quad \frac{dZ}{d\varphi} = \frac{1}{(\varphi + 1)^2} \quad (2.10-71)$$

Diese Änderungen des Kreislaufverhältnisses φ lassen sich nach (2.10-72) auf zwei Ursachen zurückführen:

1. Schwankungen im Zulauf

2. Schwankungen der Förderleistung der Zirkulationspumpe

$$\begin{aligned} \varphi &= \frac{D_{\text{Kreislauf}}}{D_{(0)}} \quad \leadsto \quad \frac{\partial \varphi}{\partial D_{\text{Kreislauf}}} = \frac{1}{D_{(0)}} \\ &\quad \leadsto \quad \frac{\partial \varphi}{\partial D_{(0)}} = - \frac{D_{\text{Kreislauf}}}{D_{(0)}^2} = - \frac{\varphi}{D_{(0)}} \end{aligned} \quad (2.10-72)$$

Die bisherigen Überlegungen betrafen den homogenen Kreislaufreaktor. In dem nun zu betrachtenden heterogenen Kreislaufreaktor soll der Kontakt im Zweig M 1 des Kreislaufreaktors angeordnet sein.

Da im heterogenen Kreislaufreaktor nur im aktiven Volumen V_a die Reaktionen ablaufen, können die Reaktanden nur in dem Bruchteil

$$\frac{V_a}{V_1 + V_2}$$

des gesamten Reaktorvolumen V_R reagieren. Diese Tatsache läßt sich aber auch so beschreiben, als ob der Kreislaufreaktor nur im Zeitraum

$$t_{u1}^* = t_{u1} \cdot \frac{V_a}{V_1}$$

statt der Zeit t_{u1} für die Reaktion zur Verfügung stehen würde, d.h. bei einem einmaligen Umlauf (Zeitdauer t_u) vermindert sich die Masse eines Impulses durch Reaktion weniger stark als wenn das aktive Volumen mit dem gesamten Reaktorvolumen identisch wäre.

In der Formel (2.10-54) muß die Vereinbarung über w' ersetzt werden - da $t_{u2}^* = 0$ - durch

$$w' = \left[t_{u1}^* (\psi - 1) + t_{u1}^* \right] \cdot w = t_{u1}^* \cdot \psi \cdot w = t_{u1} \cdot \psi \cdot \left(w \cdot \frac{V_a}{V_1} \right) \quad (2.10-73)$$

Mit Hilfe von (2.10-49) kann diese Gleichung vereinfacht werden zu

$$w' = t_u \cdot \psi \cdot \frac{V_R \cdot (\psi + 1) - V_1}{V_1 \cdot \psi} \cdot \frac{V_a}{V_1} \cdot w \quad (2.10-74)$$

Die Formel (2.10-74) ist mit (2.10-54) vergleichbar, wenn man ein neues w^* nach (2.10-75) definiert.

$$w^* = \left(\frac{V_R \cdot (\Psi + 1) - V_1}{V_1 \cdot \Psi} \cdot \frac{V_a}{V_1} \right) \cdot w \quad (2.10-75)$$

Der Vorfaktor von w ist bei einem Kreislaufverhältnis $\Psi \rightarrow \infty$ und den üblichen apparativen Maßen $V_2/V_1 \approx 1$, immer $\ll 1$. Dies hat zur Folge, daß erstens die bisher abgeleiteten Kriterien des homogenen Kreislaufreaktors auch für den heterogenen Kreislaufreaktor gültig sind, wenn die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante entsprechend modifiziert wird und zweitens, daß autokatalytische Reaktionen in einem größeren k_V -Bereich stabil im Reaktor ablaufen können.

Die Abb. 2.14 läßt sich also sowohl beim homogenen als auch heterogenen Kreislaufreaktor verwenden.

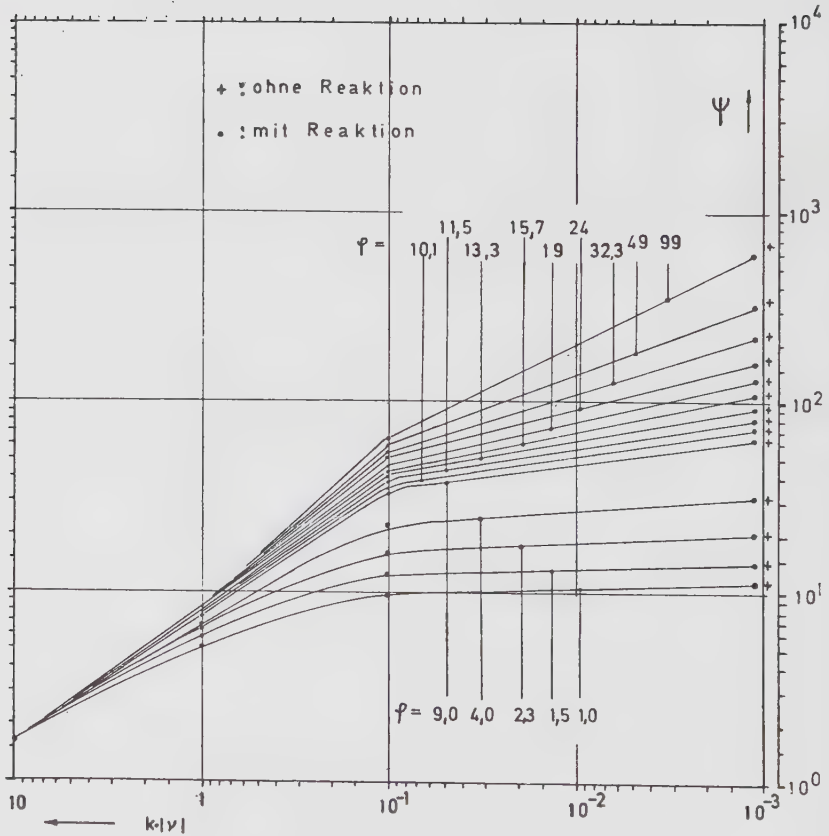


Abb.2.14 Einschwingzeit(99.9%-Niveau) in vielfachen der Umlaufzeit als Funktion der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten.
 (Vor. Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz 1.Ordnung)

2.11 Verwendung der entwickelten Kriterien im Rahmen einer Versuchsplanung

Die hier skizzierte Versuchsplanung ermöglicht ein Experimentieren mit einem Kreislaufreaktor bei dem in jeder Phase sichergestellt ist, daß die durch die Fragestellung zu fordernde relative Genauigkeit des Reaktionsgeschwindigkeitsgesetzes(s), erreicht werden kann. Im Folgenden soll eine heterogen-katalytische Reaktion vorausgesetzt werden. Die Vorgehensweise wird in zwei Schemata erläutert. Schema I stellt die Kästen mit der Bezeichnung "a priori" und "a posteriori"-Kriterien des Schema II dar.

In Schema I wird für den 1. Versuch eine Annahme bezüglich des Modells, des Reaktionsgeschwindigkeits-Gesetzes, der Eingangskonzentrationen der beteiligten Komponenten und der sich einstellenden Reaktionslaufzahlen gemacht. Ferner seien $L \Delta r$ und $L a_{c(i)}$ vorgegeben. Nachdem mit der Gleichung (2.3-9) die relative Genauigkeit der Temperaturmessung festgelegt wurde, wird $\varphi_{\min,r}$ nach (2.3-16) bzw. (2.3-17) berechnet. Aus dem gerade noch gut einstellbaren Zulaufvolumenstrom $D_{(0)}$ erhält man so mit $\varphi_{\min,r}$ leicht den zu fördernden Kreislaufvolumenstrom D .

In der vorliegenden Arbeit wird eine Kolbenpumpe mit magnetischen Antrieb verwendet, deshalb wird die Vorgehensweise am Beispiel dieses Pumpentyps demonstriert.

Das Porendiffusions-Kriterium (8.3-44) erlaubt die Berechnung des maximal zulässigen Korndurchmessers. Zwar wird hier $\mathcal{D}_i = \text{const.}$ für alle Komponenten vorausgesetzt, was sicherlich nur in Sonderfällen exakt zutrifft und im allgemeinen wohl mehr eine grobe Näherung der tatsächlich vorliegenden Koeffizienten darstellt.

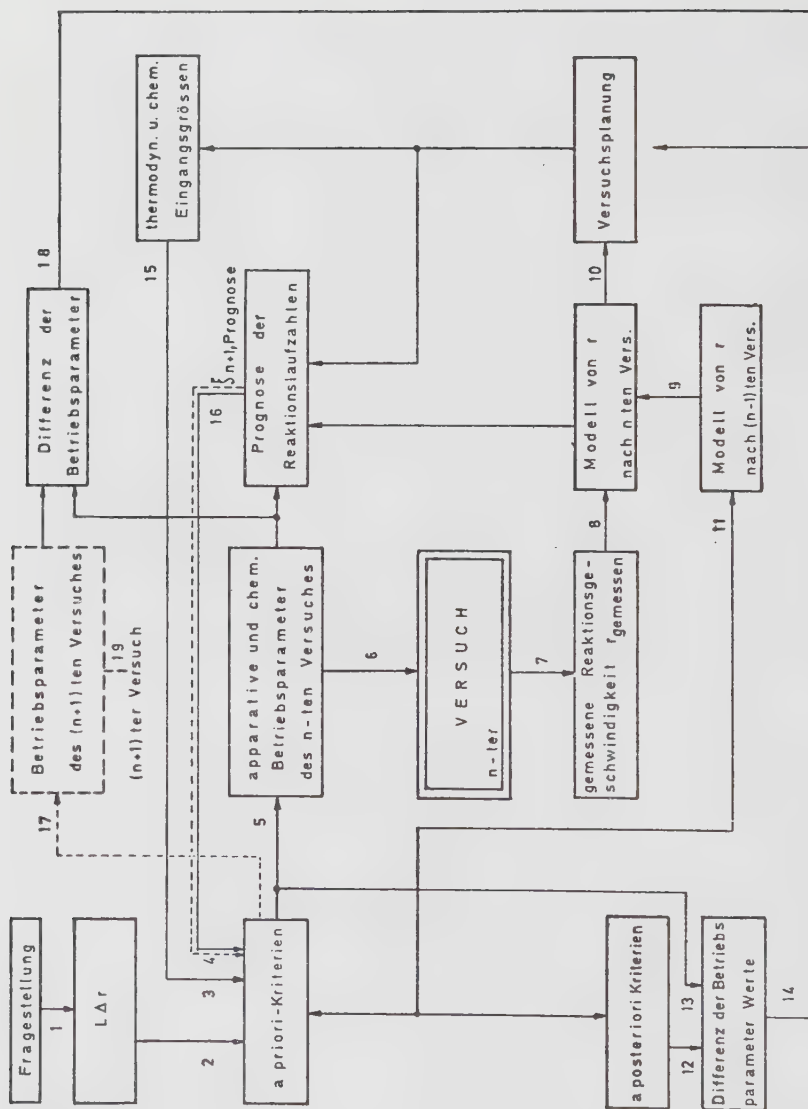
Die effektiven Diffusionskoeffizienten für ein spezielles System müssen - falls keine Daten beschafft werden können - experimentell bestimmt werden [2.19]. Im nächsten Schritt wird über das Querschnittskriterium (2.7-16) der maximal zulässige Reaktorquerschnitt Q_Z festgelegt.

Aus dem minimalen Reaktorvolumen (2.2-13) läßt sich über die Masse einer Glaskugelschüttung ($dp_{\text{Glas}} = dp_{\text{Kat.}}$) ein Druckverlust beim Durchsatz D nach (5.2.4-6) ermitteln. Da dieser Druckverlust mit dem Reaktorquerschnitt Q^* erhalten wurde (Eichkurve) muß eine Anpassung des Druckverlustes ΔP_{Q^*} an den maximal zulässigen Reaktorquerschnitt Q_Z vorgenommen werden. Diese Anpassung wird durch Multiplikation mit dem Faktor $F = \frac{Q^*}{Q_Z}$ erreicht. Übernimmt man diesen neuen Druckverlust ΔP_{Q_Z} in die Gleichung der Pumpenkennlinie (8.1.5-7) so erhält man den vorläufigen minimalen Betriebsstrom der Magnetspulen.

Aus dem Modell des Reaktionsgeschwindigkeitsgesetzes und der Stöchiometrie wird der maximal zulässige Druckverlust nach (2.6-5) berechnet. Setzt man diesen Druckverlust ΔP_{max} in die Pumpenkennlinien-Gleichung (8.1.5-7) ein, so resultiert ein maximaler Betriebsstrom $J_{\text{max,theor.}}$, der nicht überschritten werden darf. Dieser aus dem Druckkriterium geschlossene maximale Betriebsstrom kann weit über den tatsächlich zulässigen Betriebsstrom $J_{\text{max,exp}}$ von 8 A (vgl. 5.2.6) liegen. In diesem Fall wird dieser maximal zulässige Betriebsstrom $J_{\text{max,exp}}$ den weiteren Überlegungen zugrunde gelegt.

Im nächsten Schritt vergrößert man nun das Reaktorvolumen durch Vergrößerung der Katalysatormasse solange, bis sich der durch die Drucksimulation ergebende Druckverlust und/bzw. der aus der Pumpenkennlinie resultierende Betriebsstrom mit den vorgegebenen Grenzwerten ΔP_{max} bzw. $J_{\text{max,exp}} / J_{\text{max,theor.}}$ identisch ist. Anschließend ermittelt man die Zeit für den Übergang in den stationären Zustand ohne ablaufende Reaktion. Als Ergebnis der bisherigen Rechnungen liegen Grenzwerte für $L \Delta T$, $\varphi_{\text{min,r}}$, $D(0)$, Q_Z , ΔP_{max} , V_R , bzw. $m_{\text{Kat.}}$, d_p -Katalysator, J und ψ^{**} vor.

Mit diesen Betriebsparametern wird anschließend ein Experiment durchgeführt. Aus dem Ergebnis der Konzentrationsdifferenzmessungen



Schema II

zwischen Eingang und Ausgang des Kreislaufreaktors wird die Reaktionsgeschwindigkeit berechnet und die Parameter des verwandten Modells (neu) bestimmt. Dieses verbesserte Modell wird in den Kasten Modell (n-1) verschoben und zugleich für die Versuchsplanung im engeren Sinn verwandt. Die Änderungen gegenüber dem früher verwandten Modell führen zu einer neuen Parameterkombination der Eingangswerte ($\underline{c}_{i(0)}, T, P$) des neuen geplanten Experiments (n+1). Mit dem alten Satz von apparativen Betriebsparametern des n-ten Versuchs und dem neuen Satz von Eingangswerten (n+1) ($\underline{c}_{i(0)}, T, P$) wird nun eine Prognose, der zu erwartenden Reaktionslaufzahl ξ für den (n+1)-ten Versuch vorgenommen. Mit dieser vorausgesagten Reaktionslaufzahl, dem verbesserten Modell und den Eingangswerten des Reaktors wird nun mit den a-priori Kriterien die Betriebsbedingung des (n+1)-ten Versuches ermittelt.

Übersteigt die Differenz der Betriebsbedingungen des n-ten und (n+1)-ten Versuches einen bestimmten Grenzwert, so muß die Strategie der Versuchsplanung geändert werden, bzw. der Kastenversuchsplanung erneut durchlaufen werden. Ebenso muß eine Einwirkung auf die Strategie der Versuchsplanung möglich sein, wenn die Differenz der "a-priori" und "a posteriori"-Kriterien nach einem Versuch zu groß geworden ist.

Über die eigentliche Versuchsplanung und die Strategie die Versuchsplanung zu ändern sollen hier wegen des Umfangs und der Komplexität im speziellen Falle des Kreislaufreaktors keine Aussagen gemacht werden.

Voraussichtlich wird sich die Versuchsplanung und die Strategie die Versuchsplanung zu ändern bei den zwei üblichen Fragestellungen Parameterbestimmung und Modelldiskriminierung unterscheiden.

Literatur

- 2.1 M.G. Kendall, A. Stuart
The advanced Theory of Statistics, Vol. 1
Griffin, London, 1961
- 2.2 N.W. Smirnow, J.W. Dunin, I. Barkowski
Mathematische Statistik in der Technik
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften,
Berlin, 1963
- 2.3 Gillespie, B.M. and Carberry J.J.
Ind.Engng. Chem. F. 5 (1966), 164
- 2.4 J.H. Perry
Chemical Engineers' Handbook, 4.Auflage
Mc.Graw Hill, New York, 1963
- 2.5 Luft, G. und Herberzt, H.A.
CIT, 41 (1969), 667
- 2.6 W.J. Moore
Physical Chemistry, 4. Auflage
Prentice Hall-Englewood Cliffs, 1963, S. 301
- 2.7 Fa. Burster, Meßgerätekatalog 1975
DIN 1319 - Blatt 3 - Abschn. 7.2 - Jan. 1972
- 2.8 Setzermann, U.
Chem. Techn., 23 (1971), 458
- 2.9 Ledet, W.P., Himmelblau, D.M.
Advances in Chem. Engng., 8 (1970), 185

- 2.10 Privatmitteilung Dr.-Ing. U.Hoffmann - Erlangen
- 2.11 Mears, D.E.
Ind. Eng.Chem. Process Des.Develop. 10 (1971), 541
- 2.12 Gupta, A.S., Thodos, G.
A.I.Ch.E.J., 9 (1963), 751
- 2.13 Chilton, T.C., Colbura, A.P.
Ind.Eng.Chem., 26 (1934), 1183
- 2.14 G. Jenner
Angew. Chem. , 87 (1973), 186
- 2.15 W. Barth
Vorlesungsscriptum Numerische Mathematik,
Darmstadt 1972
- 2.16 Bronstein I., Semendjajew, K.
Taschenbuch der Mathematik
H.Deutsch, Frankfurt/M., 1956
- 2.17 R. Spiegel
The Theory and Problems of Laplace Transforms
Schaums Outline Series, Mc.Graw Hill, New York, 1965
- 2.18 P. Hugo
CIT, 44 (1972), 383
- 2.19 Younguist, G.R., Ind.Eng.Chem. 8 (1970), 52
- 2.20 Cassiere, G., Carberry, J.J., Chem.Eng. Ed. 7
(1973), 22

3. Konstruktion und Betrieb eines Kreislaufreaktors

3.1 Forderungenkatalog, der bei der Konstruktion eines Kreislaufreaktors eingehalten werden sollte.

Aus den aufgestellten Kriterien (vgl. Kap. 2) und der Forderung einer bestimmten Genauigkeit für die Messungen und deren rechnerischen Ergebnisse resultieren bestimmte Anforderungen an den Kreislaufreaktor, die nach Möglichkeit alle erfüllt sein sollten.

Da sich eine ganze Reihe dieser Forderungen gegenseitig ausschließen, wird je nach dem zu untersuchenden Reaktionssystem auf den einen oder anderen Punkt weniger Gewicht gelegt werden können; dies muß allerdings in jedem Fall einzeln nachgeprüft werden. Die wesentlichsten Forderungen - in Stichworten - sind die folgenden:

1. Steile Pumpenkennlinie (vgl. Seite 258)
2. Genügende Fördermenge der Kreislaufpumpe um auch bei extremen Kreislaufverhältnissen $\varphi_{\min}$ noch einen - im Sinne der angewandten Dosier- und analytischen Verfahren - "vernünftigen" Zulaufvolumenstrom $D_{(0)}$ zu erhalten.
3. Möglichkeit der Querschnittveränderung (nur in heterogenen Kreislaufreaktoren wichtig). (Vgl. Kap. 2.7)
4. Möglichkeit den benutzten Katalysator auswiegen zu können (nur in heterogenen Kreislaufreaktoren wichtig).
5. Falls homogene Reaktionen im heterogenen Kreislaufreaktor nicht ausgeschlossen werden können, muß das Totraumvolumen möglichst klein oder thermisch vom eigentlich heterogenen Reaktor getrennt steuerbar sein, so daß das gesamte Reaktorsystem als Kombination vom homogenen und heterogenen Reaktor betrachtet werden kann.
6. Möglichkeit den Kreislaufvolumenstrom messen zu können.

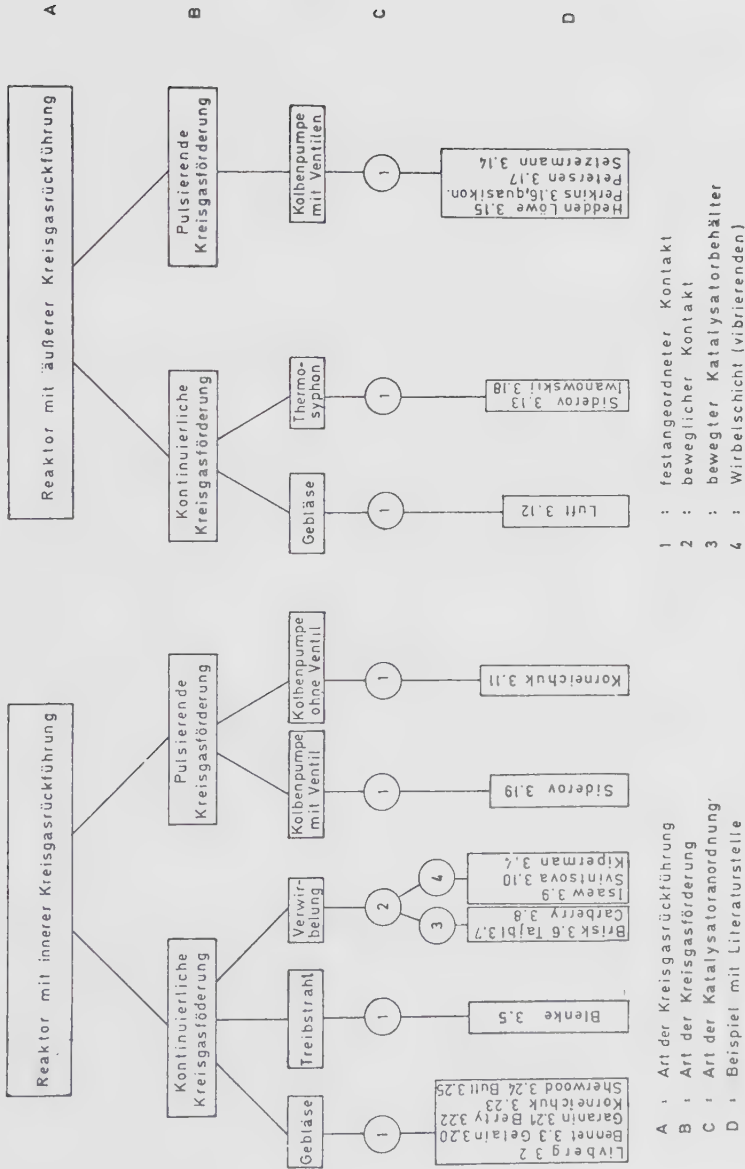


Abb. 3.1 Einteilungsschema für gradientenlose Kreislaufreaktoren [3.1]

7. Möglichkeit den Druckabfall und den Absolutdruck über dem Katalysatorbett messen zu können.
8. Möglichkeit Temperaturgradienten im Katalysatorbett oder im Reaktorvolumen feststellen zu können.

Eine gute Übersicht über die bisher in der Literatur veröffentlichten Kreislaufreaktorsysteme findet sich in der Diplomarbeit Sattelberger [3.1], der die Abb. 3.1 entnommen wurde.

3.2 Vorgehensweise bei der Konstruktion eines Kreislaufreaktors für heterogen katalytische Oberflächenreaktionen

Bei der Konstruktion eines Kreislaufreaktors treten Schwierigkeiten auf, da Daten und Ergebnisse für die Berechnungsunterlagen benötigt werden, die zum Teil erst während einer Messung anfallen. Wollte man einen idealen Kreislaufreaktor für ein bestimmtes Reaktionssystem entwickeln, dann könnte dies nur iterativ konstruktiv geschehen. Im Normalfall dienen die Messungen nicht als Selbstzweck, so daß auch mit Ergebnissen von unvollkommenen Anlagen Entscheidungen getroffen werden müssen. Man ist aus diesem Grund gezwungen bei der Konstruktion, durch Abschätzen des ungünstigsten Falles, sich auf der sicheren Seite der Abschätzung zu bewegen. Der im folgenden beschriebene Weg gestattet die Auswahl einer geeigneten Kreislaufpumpe, die das kritische Bauteil aller Kreislaufreaktoren darstellt.

1. Abschätzung der maximal möglichen Reaktionsgeschwindigkeit.
2. Auswahl der mathematischen Modelle für die Reaktionen.
3. Berechnung des maximal zulässigen Kornradius zur Vermeidung von Kornübertemperaturen und Porendiffusion.
4. Berechnung der minimalen Strömungsgeschwindigkeit zur Vermeidung von Filmdiffusion und Temperaturdifferenzen Korn - Fluid.

5. Berechnung des maximal zulässigen Reaktorvolumens zur Vermeidung von (axialen) Gradienten.
6. Abschätzung der Katalysatormasse.
7. Berechnung des Druckabfalles bei maximalem und minimalem Reaktorquerschnitt.
8. Vorgabe des minimalen Volumenstromes, der zum ordnungsgemäßen Betrieb der Analytik und der angeschlossenen Geräte notwendig ist.
9. Vorgabe eines maximalen Kreislaufverhältnisses berechnet für Betriebsbedingungen.
10. Berechnung bzw. Auswahl der Kreislaufpumpe, die bei dem Druckabfall der Schütttschicht - entsprechend (7) - noch genügend fördert (siehe (8) und (9)) .

3.3 Einzelheiten, die vom Reaktionssystem bekannt sein sollten.

Von dem zu untersuchenden Reaktionssystem müssen folgende Punkte geklärt werden:

1. Anzahl der Reaktionen
2. Art der Reaktionen (homogen-heterogen)
3. Reaktionsenthalpie
4. C_p -Wert der Komponenten
5. Diffusionskoeffizient der Komponenten (effektiv)
6. Korrosivität bei erhöhter Temperatur
7. Katalytische Beeinflußbarkeit
8. Bereich der Reaktionstemperatur
9. Interessierender Konzentrationsbereich
10. Neigung zur Homogenreaktion
11. Bisher bekannte mathematische Modelle für die Reaktion bzw. für Teilschritte.

Die Punkte 3,6,7,8 beeinflussen maßgeblich die Konstruktion und die Werkstoff-Auswahl.

3.4 Untersuchungen am Einzelkorn

Die erste Arbeit über die katalytische Oxidation von Methanol mit Luftüberschuß an Eisen-Molybdän-Oxid-Kontakten stammt von Adkins und Petersen [3.26] . Der in der vorliegenden Arbeit verwendete Kontakt ist eine patentierte Weiterentwicklung der Firma Degussa und enthält zusätzlich Titandioxid [3.27] . Der Katalysator hat die Zusammensetzung 58,2 % Mo O₃, 12,0 % Fe₂ O₃ und 29,8 % Ti O₂.

Als Beitrag zur Aufklärung der katalytisch wirksamen Mechanismen wurden folgende Untersuchungen durchgeführt:

1. Thermogravimetrie und differentielle Thermoanalyse (DTA) *.
2. Röntgenographische Analyse.
(Guinier -Aufnahmen - getemperter Proben)**
3. Dilatometermessungen am Einzelkorn ***
4. Spezifische Oberflächenmessungen mit dem Areameter von getemperten Proben.
5. Spezifische Oberflächenmessungen nach der BET-Methode von getemperten Proben.
6. Porenradien - Verteilung mit dem Hg - Porosimeter von getemperten Proben.

Die Untersuchungen - eins bis drei - wurden durch das Entgegenkommen der Leiter folgender Forschungslabors möglich:

* Netzsch-Gerätebau GmbH - Selb -
Applikationslabor: Leitung Dipl.Phys. Klinger

** Institut für Mineralogie - Univ. Erlangen-Nürnberg - Leitung:
Prof. Dr. Kuzel
Institut für Kristallographie - Univ. Erlangen-Nürnberg - Leitung:
Prof. Dr. Burzlaff
Institut für Anorganische Chemie I - Univ.Erlangen-Nürnberg -
Abteilung Festkörperchemie, Leitung: Prof.Dr.Thiele

*** Heraeus, Hanau, Applikationslabor: Thermoanalyse
Leitung: Dr.Schulz

Als Ergebnis wurden folgende Fakten ermittelt:

1. Thermogravimetrie und differentielle Thermoanalyse (DTA)

Bei 180°C wurden sehr schwache exotherme DTA-Effekte beobachtet. Bei 503°C und 623°C traten sehr schwache und bei 754°C, 827°C, 902°C sehr starke endotherme DTA-Effekte auf. Da die endotherme Reaktion bei 827°C beim Abkühlen exotherm wieder beobachtet werden kann, deutet dies auf einen Schmelz- bzw. Erstarrungsvorgang einer Phase hin.

Thermogravimetrisch tritt ab 700°C ein Gewichtsverlust ein, der sich bei einer Temperaturerhöhung beschleunigt und dessen Geschwindigkeit bei 910°C durch ein Maximum läuft. Bei 1010°C stabilisiert sich die Abnahme-Geschwindigkeit und beschleunigt sich ab 1030°C erneut.

Beim Abkühlen tritt ab 1050°C erneut eine Gewichtsabnahme ein, die sich mit sinkender Temperatur beschleunigt und deren Geschwindigkeit sich bei 1010°C stabilisiert. Ab 830°C ist die Probe gewichtskonstant.

Bei einer 224 mg Probe tritt bei einem Aufheizen mit 5°C/min, einem eine Minute dauernden konstanten Betrieb bei einer Temperatur von 1170°C und anschließendem Abkühlen ein bleibender Gewichtsverlust von 29 mg $\hat{=}$ 12,9 % auf. Die bei 827°C schmelzende Phase dürfte Molybdäntrioxid sein, das bei 795°C schmilzt und vor dem Schmelzen zur Sublimation neigt [3.28]. Dies wäre eine Erklärung für den Gewichtsverlust. Zugleich dürfte diese Hypothese auf eine Fehlanzeige von 30°C der Temperaturanzeige der DTA-Anlage hinweisen.

2. Röntgenographische Analyse

Es gelang nicht Debeye-Scherrer-Aufnahmen anhand der ASTM-Kartei bekannten Strukturen zuzuordnen. Die Guinier -Aufnahmen der ge-

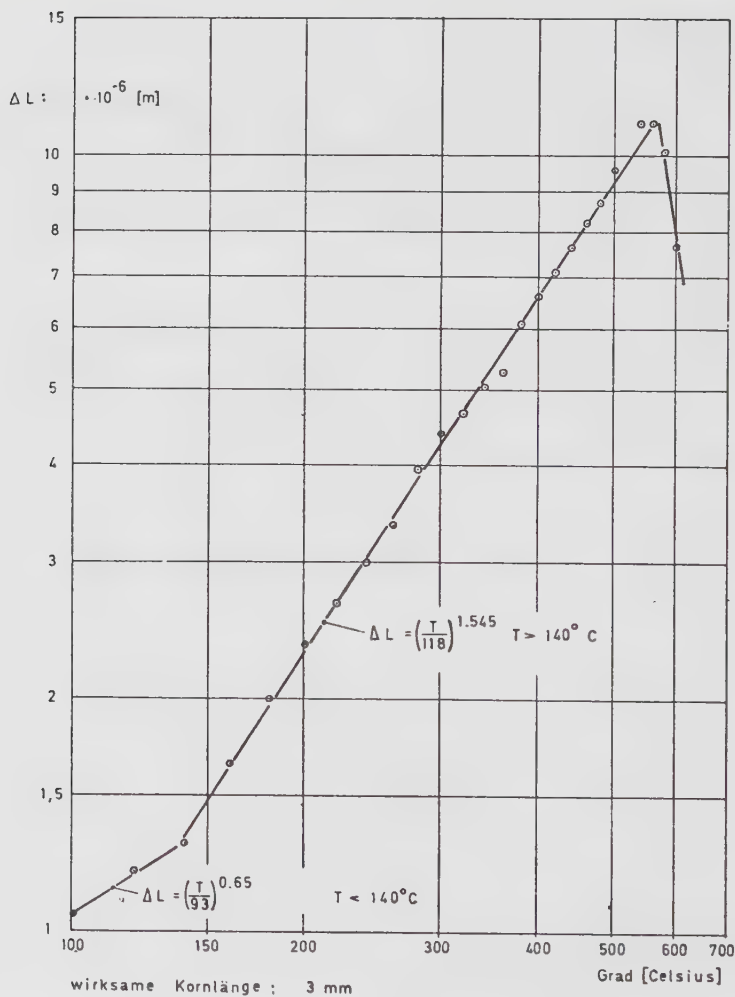


Abb. 3.2 Längenänderung eines Einzelkorns = f (Temperatur)

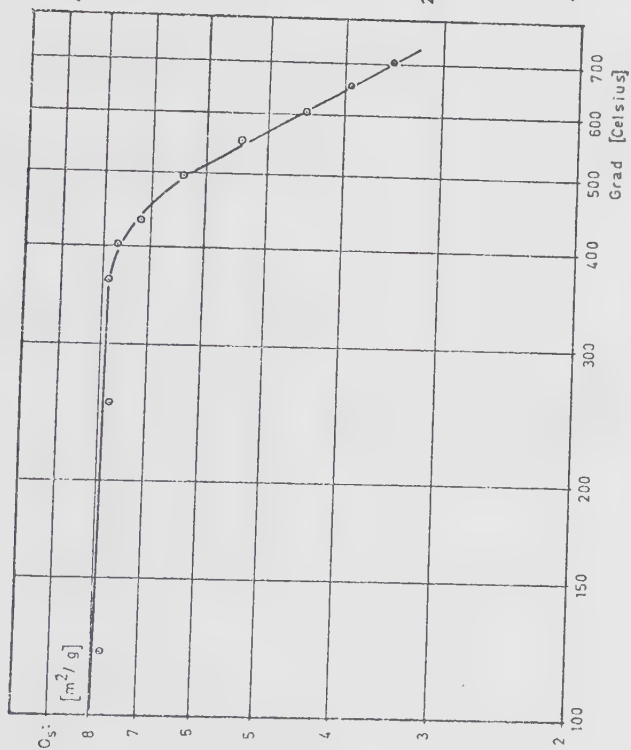


Abb. 3.4 Spezifische Oberfläche = f (Temperatur)
gemessen mit Areameter.

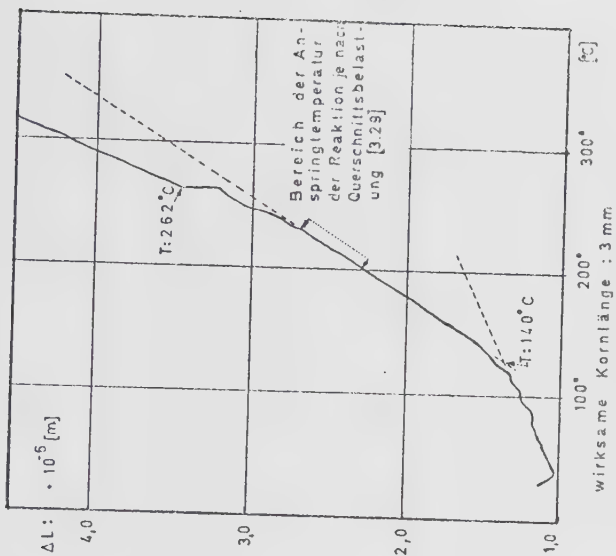


Abb. 3.3 Längenänderung eines
Einzelkorns = f (Temperatur)
(lineare Aufzeichnung)

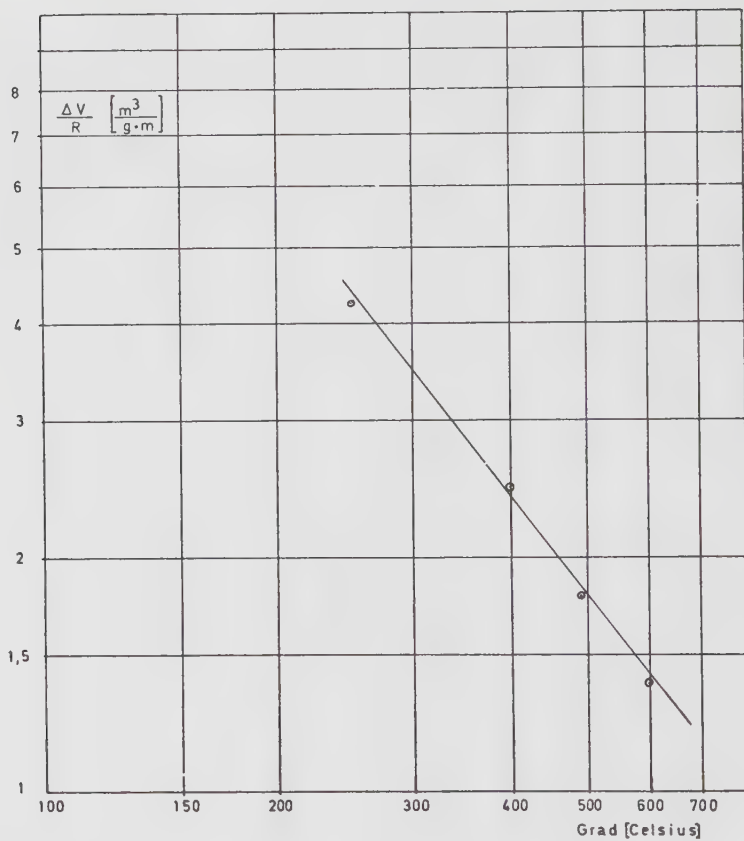


Abb. 3.5 Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses -
spezifisches Porenvolumen zu mittlerem Poren-
radius

temperten Proben unterscheiden sich untereinander kaum, wenn sich auch die Linienintensitäten der einzelnen Proben schwach änderten.

3. Dilatometrische Messung am Einzelkorn

In einem Dilatometer (TA 500 - Fa. Heraeus - Hanau) wurde ein einzelnes Kontaktkorn im Temperaturbereich von 50 - 600 °C untersucht. Bei 140°C findet eine deutliche Phasenumwandlung statt (vgl. Abb. 3.2) und ab 560°C beginnt der Katalysator unter Schrumpfen zu sintern.

Eine genauere Betrachtung der linear aufgezeichneten Meßschiebe zeigt eine weitere Phasenumwandlung bei 262°C. (Vgl. Abb. 3.3). Diese Phasenumwandlung liegt in dem Temperaturbereich in dem üblicherweise Rohrreaktoren für die Methanoloxidation betrieben werden [3.29] .

4. Messung der spezifischen Oberfläche mit dem Areameter

Für die Areameter-Messungen (Areameter - Fa. Ströhlein - Düsseldorf) wurden einzelne Proben in einem Muffelofen 15 Minuten auf eine definierte Temperatur erhitzt und anschließend an der Luft abgekühlt. Überraschenderweise zeigt die Abb. 3.4 eine deutliche Abnahme der spezifischen Oberfläche ab 390°C.

In den Ergebnissen der Verfahren der BET-Oberflächenbestimmung und der Porenradien-Verteilung mit dem Hg-Porosimeter konnten diese Temperatureffekte ebenfalls entdeckt werden. Aus Zeitmangel wurde die Erhitzungsdauer in einer weiteren Versuchsserie nicht variiert. Es kann aus diesem Grund nicht ausgeschlossen werden, daß die Abnahme der spezifischen Oberfläche nicht schon vor der Temperatur von 390°C beginnt.

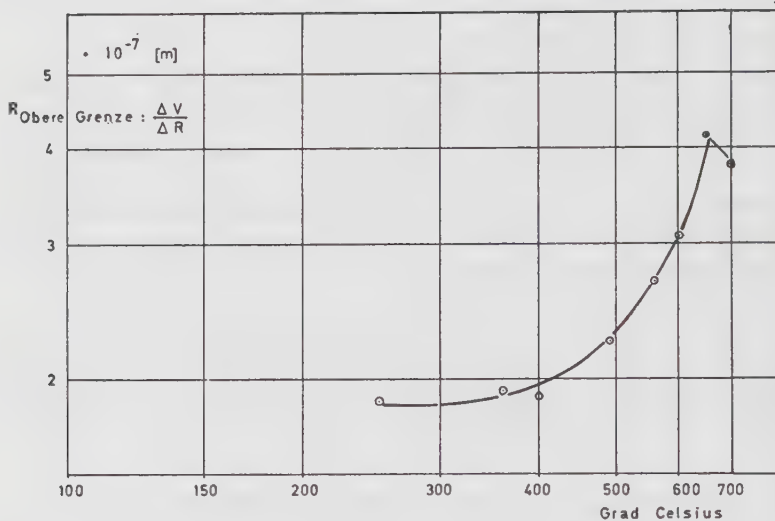


Abb. 3.6 Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses
- aufgenommenes Hg-Volumen zu Änderung des
Porenradius

5. Messung der spezifischen Oberfläche nach der BET-Methode

Die BET-Messungen [3.30] der spezifischen Oberfläche der getemperten Proben zeigen bis 490°C nur eine geringe Temperaturabhängigkeit. Die spezifische Oberfläche hat in diesem Bereich den Wert von $6.4 \text{ m}^2/\text{g}$. Die gleichzeitig mit berechnete kumulative spezifische Oberfläche läßt ebenfalls keinen deutlichen Trend mit der Temperungstemperatur erkennen.

Allein bei dem Verhältnis Gesamtporenvolumen pro Gramm - unterhalb einer Porenradienschranke - zu dem mittleren Porenradius existiert eine Temperaturabhängigkeit (vgl. Abb. 3.5). In dem betrachteten Temperaturbereich unterscheiden sich die mittleren Porenradien maximal um 20 %, das Gesamtporenvolumen pro Gramm aber um 65 %. Da das Maximum der Porenverteilungskurve in der Nähe des mittleren Porenradius liegt und sich das Gesamtporenvolumen pro Gramm verringert, kann man auf ein Zusammensintern der kleineren Poren schließen.

6. Porenradienverteilung gemessen mit Quecksilberporosimeter

Mit dem Quecksilberporosimeter läßt sich die Porenradienverteilung für Poren $R_{\text{Pore}} > 75 \text{ \AA}$ ausmessen. Es werden zwei Porenradienverteilungsmaxima bei $75 \text{ \AA}$ und $800 \text{ \AA}$ beobachtet. Eine Temperaturabhängigkeit dieser Maxima der getemperten Proben läßt sich nicht feststellen. Nur bei der Steigung $\Delta V / \Delta R$, d.h. des aufgenommen Volumens Quecksilber pro Radienveränderung wird mit zunehmender Temperungstemperatur eine Verschiebung in Richtung auf größere Radien beobachtet (vgl. Abb. 3.6). Diese Verschiebung läßt sich als Aufweitung der Makroporenstruktur deuten, d.h. der Kontakt wird mit zunehmender Temperungstemperatur poröser.

Literatur zu Kapitel 3

- 3.1 Sattelberger, S., - Diplomarbeit - Univ.Erlangen-Nürnberg 1973
- 3.2 Livbjerg, H., Villadsen, J., Chemical Engineering Science, 26 (1971), 1495
- 3.3 Bennet C.O., Cutlip M.B., Yang C.C., Chem. Engng. Sci. 27 (1972), 2255
- 3.4 Kiperman S.L., Intern.Chem.Engng. 11 (1971), 513
- 3.5 Blenke H., Bohner K., Schuster S., CIT 37 (1965), 289
- 3.6 Brisk M.L., Day R.L., Jones M., Warren J.B., Trans.Instn.Chem. Engrs. 46 (1968), 3
- 3.7 Tabjl D.G., J.B. Simons, J.J. Carberry Ind.Eng. Chem.-F. (1966), 17
- 3.8 Carberry J.J., Ind.Eng.Chem. 56 (1964), 39
- 3.9 Iasoe O.W., Ruslanowa L.A., Tschlenow W.A., Margolis L.JA., Michailow N.W., Khim.Prom. 41 (1965), 471
- 3.10 Svintsova L.G., Korneichuk G.P., Kinetika i Kataliz 13 (1972), 1065
- 3.11 Korneichunk G.P., Rubanik M.Ya., Kinetika i Kataliz 2 (1961), 633
- 3.12 Luft G., Römer R., Röder H., CIT 45 (1973), 596
- 3.13 Sidorov I.P., Kazarnovskaya D.B., Andreichev P.P. Kinetika i Kataliz 3 (1962), 523
- 3.14 Setzermann U., Chem.Techn. 24 (1972), 204
- 3.15 Hedden K., Löwe A., CIT 8 (1966), 846

- 3.16 Perkins T.K., Rase H.F., A.I.Ch.E. Journal
4 (1958), 351
- 3.17 Hahn J.L., Petersen E.E., Canad.J.Chem.Eng.
48 (1970), 147
- 3.18 Iwanowskii F.P., Braude G.E., Elemenowa T.A.,
Kinet.Catal. 5 (1964), 496
- 3.19 Sidorov I.P., Kazarnovskaya D.B. u. Andreichev P.P.
Kinet. Catal. 3 (1962), 458
- 3.20 Gelain C., Chimie et Ind.- Genie Chim. 102 (1969), 984
- 3.21 Garanin V.I., Kurchi U.M. and Minachev Kh.M.
Kinet.Catal. 8 (1967), 605
- 3.22 Berty J.M., Hambrick J.O., Malone T.R.,
A.I.Ch.E. Meeting New Orleans, La. 1969 zitiert nach
3.3
- 3.23 Korneichunk G.P., Odrin V.M.
Kinet. Catal. 5 (1964), 825
- 3.24 Leinroth J.P., Sherwood T.K.,
A.I.Ch.E. Journal 10 (1964), 524
- 3.25 Butt J.B., Harding Bliss, Walker C.A.,
A.I.Ch.E. Journal 8 (1962), 42
- 3.26 Adkin H., Petersen W.R.,
J. Amer.Chem.Soc. 53 (1931), 1512
- 3.27 Friedrich H., Neugebauer W. - Deutsches Patentamt -
Offenlegungsschrift 2 145.851
- 3.28 Remy H., Lehrbuch der Anorg. Chemie Leipzig
1973, 13. Auflage

- 3.29 Panthel G., Dissertation - Univ. Erlangen-Nürnberg -
 1976
- 3.30 Emig G., Heilmann W., CIT 40 (1968), 817

4. Eigenschaften des Modellsystems

Werden Reaktoren gebaut um die Eigenschaften und das Verhalten von diesen kennenzulernen, dann bestimmt die Auswahl des reagierenden Systems maßgeblich die Art der Experimente, die man in dem Gesamtsystem durchführen kann.

Sieht man die Literatur über Kreislaufreaktoren durch, so fällt auf, daß bisher im allgemeinen nur chemisch nicht sehr komplexe Systeme untersucht wurden.

Das Reaktionssystem Methanol-Luft ist durch eine Reihe von Verbindungen charakterisiert, die sich in ihren Oxidationszahlen unterscheiden und die durch Folge- bzw. Parallel-Reaktionen in einander umgewandelt werden können.

Zwischen den beteiligten Stoffen sind eine ganze Reihe von Reaktionen denkbar, wie sie in der Abb. 4.1 skizziert sind.

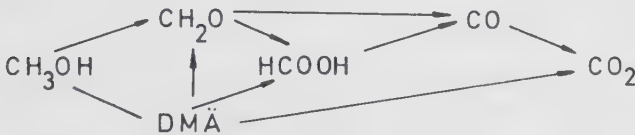


Abb. 4.1 Denkbare Reaktionswege im System Methanol-Luft

Durch die wirtschaftliche Bedeutung des Ausgangsmaterials und des Hauptproduktes sind die Untersuchungen nicht nur vom wissenschaftlichem Standpunkt aus von Interesse. Als Nachteil ist zu vermerken, daß die untere Explosionsgrenze des Gemisches Methanol-Luft - bei 6,5 Vol% Methanol - verhältnismäßig niedrig liegt und deshalb die analytischen Schwierigkeiten zunehmen, weil unter Umständen kleine Mengen, z.B. von Zwischenprodukten, analysiert werden müssen.

4.1 Technische Synthesewege für die Herstellung von Formaldehyd

4.1.1 Bekannte technische Herstellungsverfahren

Es existieren eine ganze Reihe von Synthesewegen nach denen Formaldehyd produziert werden kann. 90 % der in der Welt produzierten Menge von Formaldehyd werden aus Methanol hergestellt.

Zwei Verfahren stehen hier im Vordergrund:

1. Silber-Kontaktverfahren [4.1], [4.2]

Über einen silber- oder silber-kupferhaltigen Kontakt wird ein methanolreiches (50 Vol-%) Luftgemisch geleitet. Das Abgas enthält neben Formaldehyd, Wasserstoff (18-20%), Sauerstoff (1 %) geringe Spuren von Kohlendioxid. Der Prozeß reagiert sehr sensitiv auf Änderungen der Verweilzeit.

Betriebsbedingungen:

Temperatur:	600°C
Umsatzgrad:	96 % bezogen auf eingesetztes Methanol
Selektivität:	88 - 90 % CH_2O / umges. CH_3OH
Reaktionsweg:	55 % der CH_2O -Bildung durch Oxidation 45 % der CH_2O -Bildung durch Dehydrierung
Luftunterschub:	$C_{\text{Methanol}} > 35 \text{ Vol-\%}$ Verschieben der oberen Explosionsgrenzen Methanol-Luft durch Zusatz von Wasserdampf

2. Eisen-Molybdänoxid-Kontaktverfahren [4.2]

Hier wird ein methanolarmes Luftgemisch (5-10 Vol-%) über ein Eisen-Molybdänoxid [4.3] geleitet. Das Produktgas ist fast frei von nichtreagiertem Methanol, es enthält nur überschüssigen

Sauerstoff und Spuren von Wasserstoff. Der Prozeß erfordert wegen der hohen Reaktionsenthalpie eine sehr sorgfältige Temperaturkontrolle.

Betriebsbedingungen:

Temperatur:	270 - 350 °C
Umsatzgrad:	99,5 % bezogen auf eingesetztes Methanol
Selektivität:	92 % CH_2O / umges. CH_3OH
Luftüberschuß:	$\text{C}_{\text{Methanol}}$: 5 - 8 Vol-% Verschieben der unteren Explosionsgrenze Methanol-Luft durch Zusatz von Kreisgas, d.h. Zusatz von N_2 .

Nähere Einzelheiten finden sich in der Monographie von Walker [4.4]

3. Produktion von Formaldehyd aus Dimethyläther

Bei der Herstellung von Methanol fällt ungefähr 2 - 4 % Dimethyläther an. Bisher wurde der größte Teil davon verbrannt, da die Produktion den Verbrauch bei weitem übertraf. In dem Verfahren der Akita Petrochemicals Co.-Tokio [4.5] wird ein wolframoxidhaltiger Kontakt benutzt um Dimethyläther und Methanoldämpfe in einem Luftüberschuß zu Formaldehyd zu oxidieren.

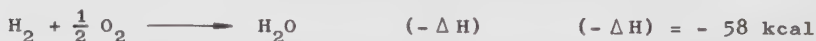
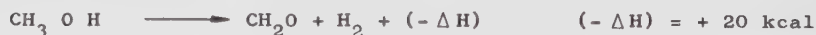
4. Andere Verfahren

Außer diesen genannten Verfahren existiert eine weitere Gruppe von Verfahren, deren Basis Kohlenwasserstoffgemische sind [4.4]. Durch partielle Oxidation wird ein Gemisch von Formaldehyd, Alkoholen, Ketonen und Fettsäuren erhalten, die durch Destillation getrennt werden müssen (Anteil an der US-Produktion 1960 15 %). [4.4]

Der sehr attraktive direkte Weg die Umsetzung von Kohlenmonoxid mit Wasserstoff zu Formaldehyd ist bisher technisch nicht realisiert worden. Hier wäre ein extrem selektiver als auch wirkungsvoller Katalysator nötig, der bis jetzt unbekannt ist [4.2] .

4.1.2 Reaktionsmechanismen

Für das Silber-Kontaktverfahren werden zwei Reaktionsschritte für die Hauptreaktion angenommen: Im ersten Schritt findet in einer endothermen Reaktion eine Dehydrierung statt und in einem zweiten Schritt wird der gebildete Wasserstoff in einer exothermen Reaktion verbrannt. [4.2]



Durch eine geeignete Reaktionsführung kann der Prozeß autotherm ablaufen.

Bei den Metalloxid-Katalysatoren wird Formaldehyd durch einen Oxidationsschritt gebildet. Hierfür wird heute im allgemeinen ein Redox-Mechanismus für die Hauptreaktion angenommen [4.6] Ein Beweis für diese Anschauung findet sich bei Jiru-, Wichterlova und Tichy [4.7] In dieser Arbeit wird gezeigt, daß die Sauerstoff-Gitteratome für den Oxidationsvorgang benutzt werden. Eventuell läuft aber gleichzeitig ein normaler Langmuir-Hinshelwood Mechanismus mit Adsorption des Sauerstoffes an den aktiven Zentren des Katalysators ab. (Vgl. hierzu die Diskussionsbemerkungen in [4.7]).

Als Nebenreaktionen wurden die pyrolytische Spaltung von Formaldehyd zu Kohlenmonoxid (1) und die anschließende Oxidation zu Kohlendioxid, Ameisensäure und Wasser (2) sowie die Synthese von DMÄ (3) beobachtet. [4.4]



In der vorliegenden Arbeit wurde auf die Arbeiten von Dente [4.8], [4.9], [4.10] zurückgegriffen, der math. Modelle für die Haupt- und Nebenreaktion nach Schema (1) abgeleitet hat.



Schema (1)

Literatur zu Kapitel 4

- 4.1 Autorenkollektiv - Lehrbuch der technischen Chemie -
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie
Leipzig - 1974

- 4.2 Ullmann - Encyclopädie der techn. Chemie 3. Auf-
lage Band 7 Urban u. Schwarzenberg - München

- 4.3 Meharg, V.E., Adkins, H.
US Patent 1 913 405 (1933)

- 4.4 Walker J.F., Formaldehyd, Reinhold Publishing
Coporation 3. Auflage - 1967

- 4.5 Tadenuma H., Murakami T., Mitsushima H.,
Deutsche Patentschrift 1 239 285

- 4.6 Mars P., Van Krevelen D.W., Chem. Engng. Sci.
(special supplement on proceedings of the Conference
on Oxidation Process) 41, (1954)

- 4.7 Jiru P., Wichterlova B., Tichy J.,
Proceedings of the Third. Int. Congr. on Catalysis
Vol I, (1965), 199

- 4.8 Dente M., Poppi R., I. Pasquon
Chim. Ind. (Milan) 46 (1964), 1326

- 4.9 Dente M., Pasquon I.,
Chim. Ind. (Milan) (1965) 47, 359

- 4.10 Dente M., Collina A., Pasquon I.,
Chim. Ind. (Milan), 48 (1966), 581

5. Entwurf, Auslegung und Erfahrung mit einer Kreislaufapparatur, die für die Untersuchung der Methanol-Oxidation an oxidischen Eisen-Molybdän-Kontakten geeignet ist.
-

5.1 Rückgriff auf die Diplomarbeit

In der vorliegenden Arbeit sollten kinetische Parameter der Methanol-Oxidation in einem vorgegebenem mathematischen Modell bestimmt werden. Zu diesem Zweck wurde das aus der Diplomarbeit[5.1]hervorgegangene Kreislaufreaktor-System aus Quarz-Glas den speziellen Erfordernissen der Methanol-Oxidation angepaßt.

Es zeigte sich im Laufe der Zeit, daß das in der Diplomarbeit entwickelte System folgende Nachteile aufwies:

1. Das Vorliegen einer zu flachen Pumpenkennlinie $P_{\text{Überdruck}} = P(D)$ mit zuviel Totvolumen im Pumpenrohr.
2. Ungleichmäßige Förderung, die zum Teil durch die fremdgesteuerten Ventile verursacht wurde und die wegen des Punktes eins nicht ausgeglichen werden konnte. Dies hatte bei der stark exothermen Reaktion Temperaturspitzen von 40 K zur Folge, die den speziellen Vorteil des Kreislaufreaktors - die isotherme Betriebsweise - aufhoben.
3. Mangelhafte Dichtigkeit im Betrieb, die teilweise wegen der für die Beheizung notwendigen thermischen Isolierung nicht direkt nachzuweisen war. Dies führte zu einem Defekt in der Massenbilanz.
4. Schwierigkeiten bei der Beheizung des Systems auf 383 K, speziell an den verwendeten Kugelschliffen. Die für den Zusammenbau notwendigen Kugelschliff-Klammern wirkten wie Kühlfinger, die an den Schliffkugeln befestigt waren.

5. Unzureichende Standzeit des verwendeten Quarzkolbens.

Das für den Antrieb des Kolbens notwendige Weicheisenrohr konnte nicht direkt in den Quarzkolben eingeschmolzen werden. Eine eingebaute Teflonscheibe als Dämpfungspuffer begann bei dem durch den Einschmelzvorgang nicht völlig vermeidbaren mechanischen Spiel und der Umgebungstemperatur von 383 K zu fließen.

6. Keine Möglichkeit die verwendete Katalysatormenge nach Abschluß eines Versuches bequem nachzuwiegen.

Da sich die aus diesen Eigenschaften ergebenden Schwierigkeiten nicht in kurzer Zeit mit den zur Verfügung stehenden Mitteln beheben ließen, wurde ein Kreislaufreaktor aus Stahl entwickelt, der sich an den im Abschnitt 3 aufgestellten Forderungen-Katalog orientiert und der sich noch in die bereits vorhandenen gebrauchsfähigen Komponenten einbauen ließ.

Selbstverständlich ist diese Vorgehensweise nicht optimal, da sie aus der Vielzahl von denkbaren Konstruktionen, wie sie in der Diplomarbeit Sattelberger [5.2] beschrieben sind, nur Kolbenpumpen zur engeren Auswahl zuläßt:

5.2 Struktur der entworfenen Anlage und die gegenseitige Koppelung der einzelnen Bausteine.

Aus der Aufgabenstellung dieser Arbeit - der Parameterbestimmung für ein mathematisches Modell einer chemischen Reaktion in einem Kreislaufreaktor - folgte die Notwendigkeit drei Baugruppenkomplexe in der zu entwerfenden Anlage vorzusehen:

1. Anlageteil zur Herstellung eines Gasgemisches wechselnder Zusammensetzung mit den Hauptkomponenten Sauerstoff, Stickstoff und Methanol.
2. Anlageteil mit Kreislaufreaktor einschließlich Versorgungs- und Steuerungsgeräten.
3. Anlageteil für die Analytik.

In dem Gesamtschema sind die einzelnen Bauteile - bis auf die Versorgungsgeräte des Kreislaufreaktors - durch Rohrleitungen miteinander verbunden.

Beim Entwurf des Systems wurden stets zwei Ziele verfolgt:

1. Jede einzelne Stufe zur Herstellung und Aufarbeitung des Reaktionsgemisches sollte einzeln bezüglich ihrer Leistungsfähigkeit überprüfbar und unabhängig von anderen Stufen in Betrieb zu nehmen sein.
2. Jedes Bauelement sollte so flexibel als möglich konzipiert werden, um es wechselnden Fragestellungen anpassen zu können.

In dem Übersichtsschema bedeuten: (Vgl. Seite 134)

AV : Absperrventil	K : Kapillarströmungsmesser
NV : Nadelventil	MV : Zweiwege-Magnetventil
WLD : Wärmeleitfähigkeits- zelle	DMV : Dreiwege-Magnetventil

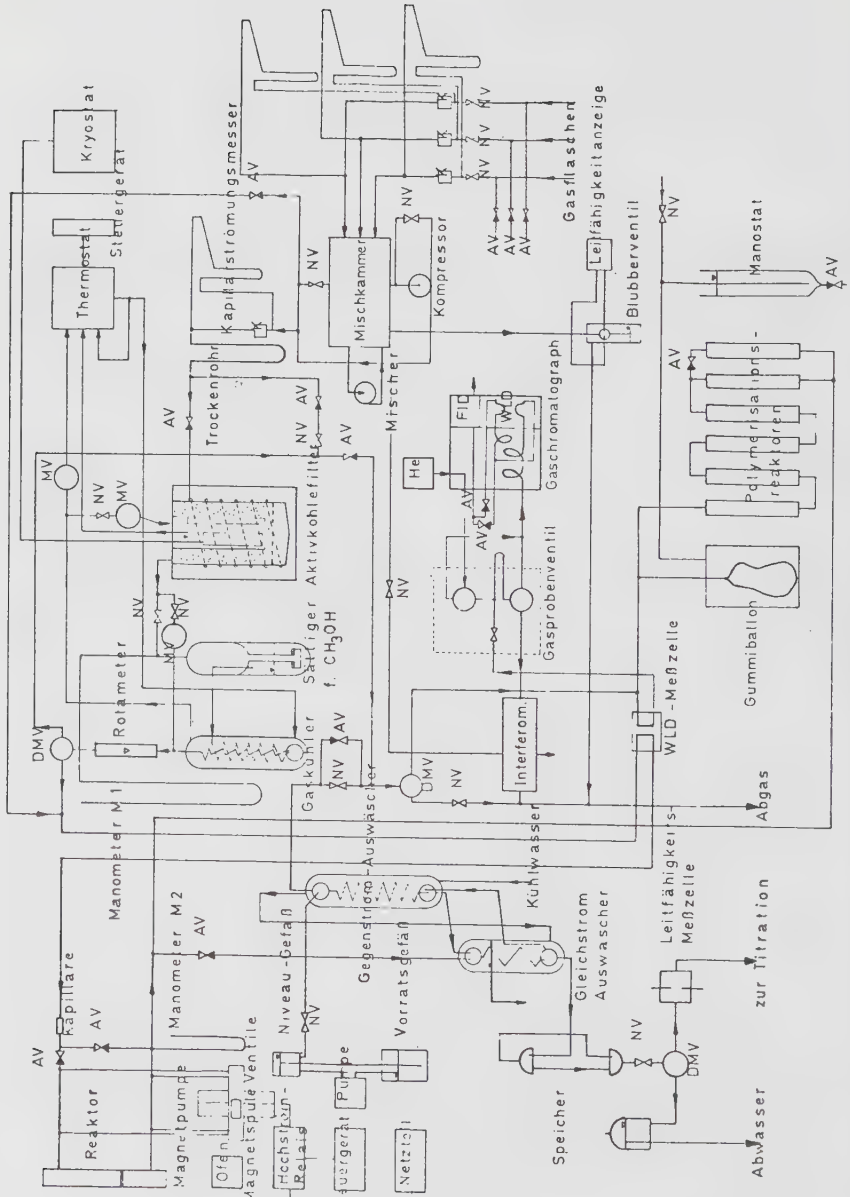


Abb. 5.1 Übersichtsschema der betriebenen Anlage

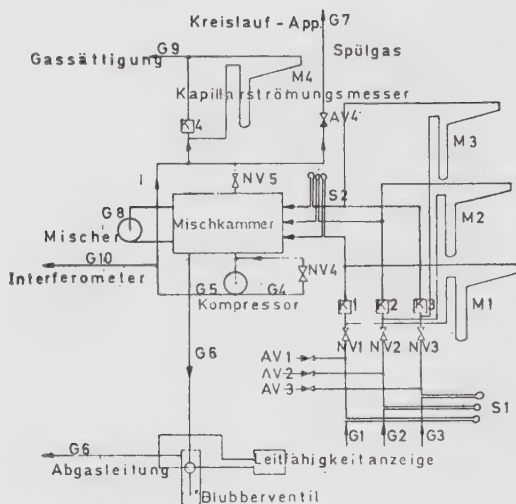
5.2.1 Gasgemischdarstellung

Für die Bestimmung kinetischer Parameter eines mathematischen Modells einer chemischen Reaktion werden die Konzentrationen der beteiligten Stoffe und die Temperatur als Versuchsvariable variiert und die erhaltenen Versuchsergebnisse mit Parametern zuvor erstellter mathematischer Modelle korreliert.

Von den eingesetzten Stoffen, Sauerstoff und Methanol, wird Sauerstoff durch Zumischen von Stickstoff auf ein bestimmtes Konzentrationsniveau eingestellt und Methanol - durch Sättigung und partielle Kondensation - dem Gasgemisch hinzugefügt (Abschnitt 5.2.2).

Aus zwei Stahlflaschen wird nachgereinigter Stickstoff (mind. 99.999 %) und nachgereinigter Sauerstoff (mind. 99.5 %) über Doppeldruckminderer (Typ: Doxabloc Fa. Deutsche L'Air Liquide - Düsseldorf) entnommen. Nadelfeinventile (NV1,NV2,NV3), (Typ: Elf-Fa. Brooks-Instrument, N.V.-Veenendaal-Holland) erlauben eine außerordentlich genaue Einstellung der verwendeten Mengen. (Vgl.Kap.8.1.1).

Aufgrund der Konstruktion ist die Gasgemischherstellung vom Verbraucher (K.A.) vollkommen entkoppelt. Im normalen Betrieb ist die vom Verbraucher der Mischkammer entnommene Menge Gasgemisch kleiner als die hergestellte Menge. Nach Auftrennen der Schlauchschleifen S 2 kann das Verhältnis der Volumenströme durch Ausmessen - ohne Analysengerät - mit einem Seifenblasenströmungsmesser direkt ermittelt werden. Durch diesen Trick brauchen Druck und Temperatur der Gase bei aufeinanderfolgenden Messungen nicht beachtet werden. In der Mischkammer (konstruktiver Anhang KA2) mit 0,3 l Inhalt werden beide Komponenten mit der Membranpumpe G8 (Typ: Motorgaspumpe Gf 21 - Fa. Maihak AG, Hamburg) durchmischt.



- S1, S2: Schlauchschleife
 G1 : Komponente 1
 G2 : Komponente 2
 G3 : Komponente 3
 G4 : Bypass - Gasstrom
 G5 : Gesamtdurchsatz-Bypass
 G6 : Gasgemisch -Überschuß
 G7 : Spülgas -K.A.
 G8 : Gasgemisch - Mischer
 G9 : Gasgemisch -Gassättig.
 G10 : Gasgemisch -Interferom.
 NV1, NV2, NV3 : Nadelventile für
 die Komponenten 1, 2, 3
 M1, M2, M3, M4 : Manometer
 K1, K2, K3, K4 : Kapillarströmungs-
 messer
 AV1, AV2, AV3, AV4 : Absperrventile
 NV4 : Bypass - Einstellung
 NV5 : Gesamtdurchsatz

Gasgemisch - Herstellung

Abb. 5.1 : Gasgemisch-Herstellung

Bei einer Ausgangsleistung von 1,8 l/min (Gegendruck 0 m WS) kann das Mischkammervolumen in 10 s einmal umgewälzt werden.

Die Kapillarströmungsmesser (KSM) (vgl. Konstruktiver Anhang-KA1) haben eine lineare Kennlinie (Abb. 8.3) und dienen mit kombinierten U-Rohr- und Schrägrohr-Manometern nur zur Überwachung der Volumenströme. In den Versuchen zeigte es sich, daß die Abweichung von dem eingestellten Wert in der Größenordnung $\approx 0.4\%$ lag. Die Absperrventile (AV1, AV2, AV3) gestatten die Entnahme von Gasen nach den Druckminderern z.B. für die Eichung des Gaschromatographen (vgl. Kap. 8.2).

Die Schlauchschleifen S1 sind zum Anschluß von Gasreinigungsapparaten vorgesehen, wie sie sich in der Diplomarbeit Ernst [5.1] bewährt haben.

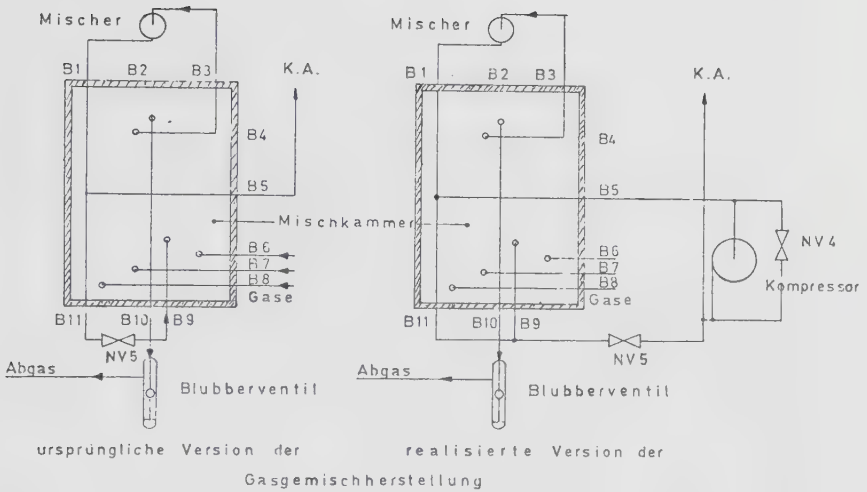


Abb. 5.2 : Anschlußschema der Mischkammer

Ursprünglich war daran gedacht mit der Membranpumpe entsprechend Abb. 5.2 das Gasmisch in die Kreislaufapparatur (K.A.) hineinzudrücken. Es zeigte sich aber, daß der Druckverlust in den nachgeschalteten Teilen (Gassättigung, K.A., Auswäscher und GPV) zu groß war, sodaß bei der vorliegenden Pumpenkennlinie die Förderleistung halbiert und die Mischwirkung entsprechend zurückging. Ein Membrankompressor (Typ: NK 50 F - Fa. Neuberger - Freiburg/Breisgau) mit einer Ausgangsleistung von 50 l/min wird mit dem Nadelventil NV4 an die zu fördernde Menge angepaßt. Das Nadelventil NV5 stellt den Gesamtdurchfluß ein. Durch die große Förderleistung des Kompressors wird eine zusätzliche Mischwirkung in der Bypass-Schleife (NV4) erzielt. Der Kapillarströmungsmesser K4 hat eine vergleichbare Empfindlichkeit wie die Kapillarströmungsmesser K1 und K2.

Vor Versuchsbeginn entweicht das gesamte Gemisch über das Blubber-ventil in die Abgasleitung. NV5 (Abb. 5.1) ist vollständig offen und AV1 (Abb. 5.3, S.139) ist geschlossen. Nach Anschalten des Kompressors wird das Ventil AV1 (Abb. 5.3) langsam geöffnet bis der geförderte Gasdurchsatz größer als die Summe der Volumenströme ist, die von den Stahlflaschen geliefert werden. In diesem Fall saugt der Kompressor Gas aus der Abgasleitung an und Leitfähigkeitsanzeige (Glimmlampe + 100 K Ω -Widerstand in Serie) spricht an.

Durch Abwarten und/oder eventuelles Schließen von AV1 (Abb. 5.3) wird ein Auffüllen des Systems mit dem Gasgemisch bei gegebener Einstellung von NV5 (Abb.5.1) erreicht und die Glimmlampe erlischt wieder. Durch weiteres Öffnen von AV1 (Abb.5.3) und Drosselung von NV5 (Abb. 5.1) wird der gewünschte Gasdurchsatz in Richtung K.A. eingestellt.

Wie schon die kurze Beschreibung zeigt, ist das gesamte System nicht besonders einfach zu starten und abzuschalten. Vor dem Abschalten des Kompressors muß AV1 (Abb.5.3) geschlossen werden. Die Menge an Gasgemisch, die über die Abgasleitung entweicht, beträgt mindestens 100 % der in der K.A. geförderten Menge.

5.2.2 Methanoldosierung

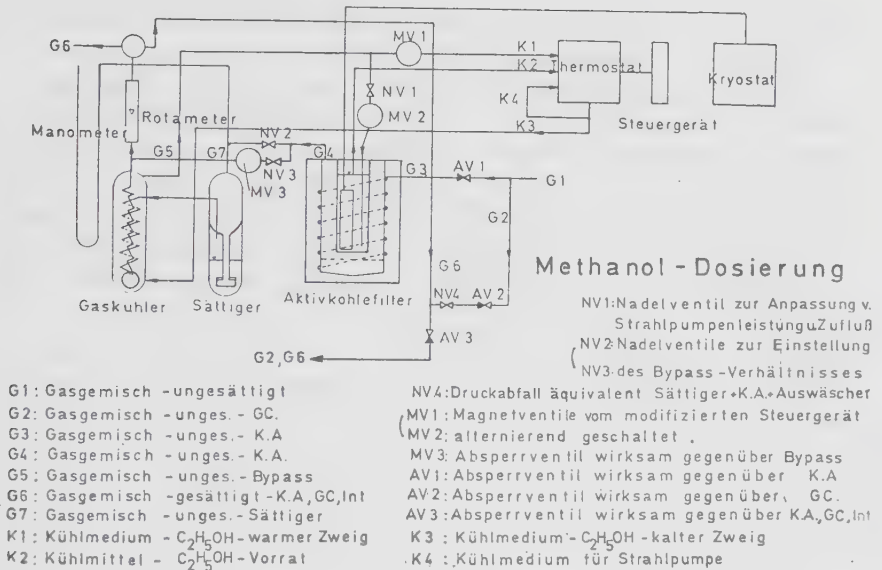


Abb. 5.3 : Methanoldosierung

Das in Abschnitt 5.2.1 hergestellte Gasgemisch wird in einem gekühlten Aktivkohlefilter von eventuell noch vorhandenen Katalysatorgiften gereinigt, um so die bereits vorhandene hohe Reinheit des Gasgemisches weiter zu verbessern. Das Aktivkohlefilter - (konstruktive Einzelheiten siehe Anhang KA3) - wird durch eine an die Außenseite des Filters aufgelötete spiralförmige Zufuhrleitung an die Gasgemischleitung (Abschnitt 5.2.1) angeschlossen. Durch die Kapillarströmungsmesser wird das Gemisch teilweise mit Wasserdampf gesättigt und gelangt in diesem Zustand in das gekühlte Zuleitungsrohr. Eine Eispfropfen-Bildung konnte mit einem Trockenmittel (Silicagel) im Trockenrohr verhindert werden. Das Aktivkohlefilter

verhält sich thermisch wie ein System 1. Ordnung mit variabler Zeitkonstanten. Halblogarithmische Auftragung der Übergangsfunktion in Form des normierten Verhältnisses $x_{\infty} - x(t) / x_{\infty} - x_0$ führt beim Gasdurchsatz und bei der Temperatur zu Geraden, die aber bei der Temperatur der Äthanolfüllung und der Aktivkohleschicht verschiedene Knickpunkte aufweisen. In diesen Knickpunkten haben offensichtlich Teile des Aktivkohlefilters einen stationären Zustand erlangt. Faßt man in der Verzugszeit t_u diejenigen Zeiten zusammen, die die Ausgleichszeit schneller ablaufender Teilschritte charakterisieren, so kann man für die Ausgleichsvorgänge der Äthanolfüllung und der Aktivkohleschicht Pseudozeitkonstanten τ' eines Systems 1. Ordnung definieren. Man findet so für die Zeitkonstanten:

Gasdurchsatz $4\tau = 33$ min, Äthanolfüllung: $4\tau' = 4\tau + t_{u1} = 102$ min,

Aktivkohleschicht $4\tau' = 4\tau + t_{u2} = 170$ min. (Vgl. Abb. 5.4).

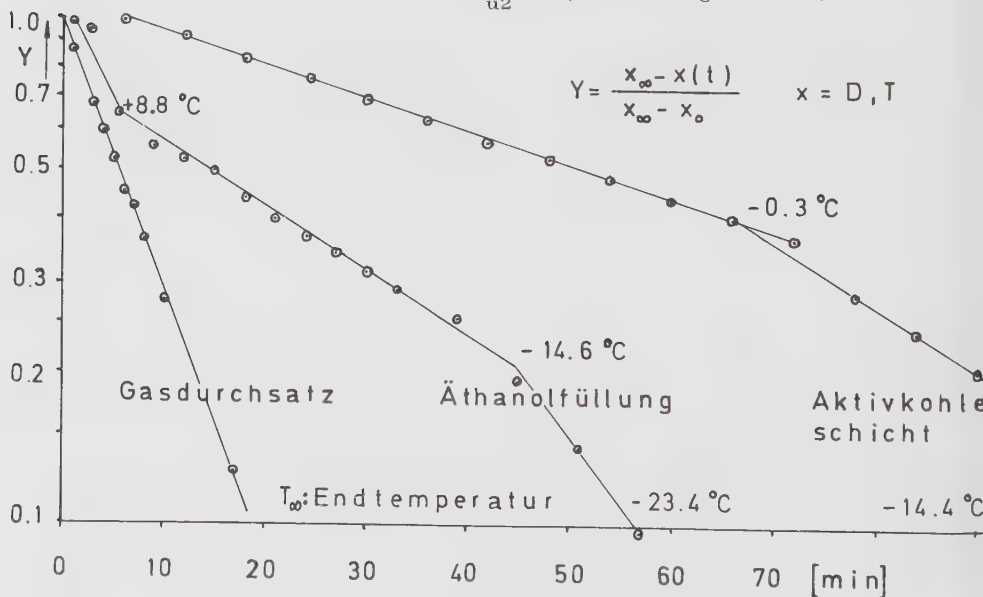


Abb. 5.4 Übergangsfunktion des Gasdurchsatzes und die Temperatur der Äthanolfüllung und der Aktivkohleschicht.

Das gereinigte Gasgemisch wird durch eine Fritte (Typ: D 1 - Fa. Schott - Mainz) in eine Methanolschicht verteilt, bei Raumtemperatur teilweise gesättigt und anschließend bei einer definierten Gaskühlertemperatur auf ein bestimmtes Methanolkonzentrationsniveau eingestellt. (Abb. 5.5). Da sich die Verhältnisse von Druck, Überdruck, Gasdurchsatz und Temperatur von Versuch zu Versuch und teilweise auch während eines Versuches änderten, waren die sich einstellenden Methanolkonzentrationen nicht immer zu jedem Zeitpunkt bekannt. Aus Vorversuchen konnte auf eine große Sensivität der Methanolkonzentration von den genannten Variablen geschlossen werden. Zwar können mit den vorhandenen Meßreihen plausible mathematische Modelle begründet (vgl. Kap. 8.1.4.2) und so Variationen der Versuchsvariablen berücksichtigt werden. Trotzdem wurden nach Möglichkeit alle genannten Versuchsvariablen während eines Versuches so konstant wie möglich gehalten.

Da die Methanolkonzentration im Eingang der Kreislaufapparatur nur vor und nach dem Versuch bestimmt werden konnte, war es wichtig, einen funktionalen Zusammenhang zwischen den Variablen (P, i, T, D) zu finden. Als Ergebnis der Überlegungen und Versuche (siehe konstruktiver Anhang KA4) gilt:

$$\frac{1}{D^2} = m_1(t) \cdot \frac{1}{i} + n_1 \quad ; t = \text{const.} \quad (\text{vgl. Abb.8.13})$$

$$\Delta P_{\text{Überdruck}}^{2/3} \cdot i = \text{const.} \quad ; T = \text{const.} \quad (\text{vgl. Abb.8.12})$$

$$\left(\frac{T-T^*}{T^*}\right)^{1.5} = m_2(D) \cdot \frac{1}{i} + n_2 \quad ; D = \text{const.} \quad (\text{vgl. Abb. 8.8})$$

T* :	abs. Temperatur des Sättigers	t:	Temperatur des Gaskühlers in °C
T :	abs. Temperatur des Gaskühlers	i:	interfer.Gangunterschied

Mit diesen Beziehungen lassen sich Veränderungen in den Variablen (ΔP, T, D) und deren Einfluß auf die Methanol-Eingangskonzentration erfassen.

- 142 -

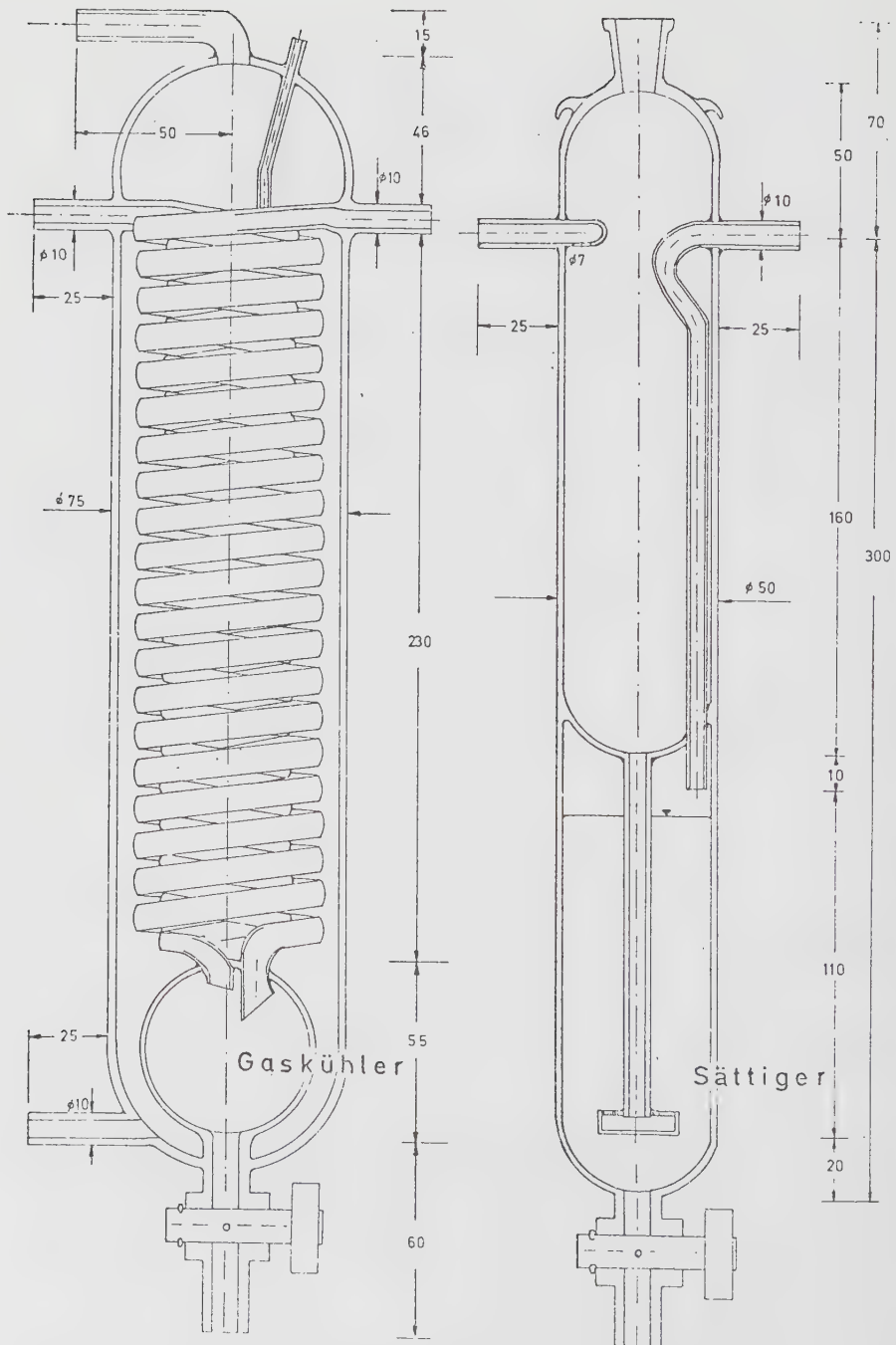


Abb. 5.5

5.2.3 Kühlmittelkreislauf

Wie bereits im Abschnitt 5.2.2 dargestellt wurde ist für die Einstellung der Methanolgasphasen-Konzentration eine variable Gaskühlertemperatur notwendig. Da ein Umpumpkyrostat mit einstellbarer Temperatur nicht zur Verfügung stand, wurde eine Kombination von normalen Thermostaten (Typ: FT - Fa. Haake - Karlsruhe) und einem Kyrostaten (Typ: Tauchkühler TK 64 - Fa. Colora - Lorch/Württ.) verwandt. Der Tauchkühler kühlt Äthanol auf -23°C ab und dieses abgekühlte Äthanol wird mit einem Magnetventil gesteuert und in kleinen Portionen aus einem Reservoir (Aktivkohlefilter - Hülse - KA3) in den Haake-Thermostat gesaugt. Wegen der vorgesehenen externen Relaisansteuerung von Magnetventilen wurde die Steuergerät-Leiterplatte (Typ: TP 42-89A) gegen den Typ (TP 32-69) ausgetauscht.

Die ursprüngliche Erwartung, die Gaskühlertemperatur direkt auf $1/10^{\circ}\text{C}$ einzustellen, ließ sich nicht verwirklichen. Die Reproduzierbarkeit der Sollwerteinstellung beträgt nach Lieferantangaben 0.03°C und wurde nicht nachgeprüft. Wie der Abb. 5.3 zu entnehmen ist, dient die innere Hülse des Aktivkohlefilters als Reservoir (1,3 l Inhalt) für tiefgeköhltes Äthanol (-23°C), das beim Anstieg der Thermostatbad-Temperatur in den Thermostaten gepumpt wird. Durch die hohe Empfindlichkeit des Verstärkers im Steuergerät und der konstruktiven Anordnung der Strahlpumpe (notwendig für den offenen Betrieb) wird bei der Zufuhr kleinster Mengen tiefgeköhltem Äthanol in den Thermostaten durch Schaltungen die weitere - für die Sollwerttemperatur notwendige - Zufuhr unterbunden. Die Verschiebung des Meßfühlers (Pt - 100) in den Abschlußdeckel und die teilweise Abdeckung des Meßfühlers mit Silikon-schlauch vergrößerte die thermische Trägheit des Systems. Im Thermostaten (mit angeschlossenem Gaskühler) beobachtet man nach diesem Umbau eine Schwankung der Badtemperatur von $\pm 0.06^{\circ}\text{C}$ (Betriebspunkt $T = - 14^{\circ}\text{C}$). Etwas kritisch ist die Einstellung des Nadelventils NV1 (Abb. 5.3), das für eine Anpassung der Zufuhr (Umpumpleistung 10 l/min) an die kleinere Saugleistung der Strahlpumpe (4 l/min) sorgt. Beim Betrieb traten bis auf Äthanol-Verluste

durch Verdunstung keine Störungen auf. Der Thermostat wird mit Styroporplatten und Schaumgummiplatten thermisch isoliert. Die Leitungen bestehen aus Kupferrohren, die in PVC-Blöcken gelagert sind und mit Moosgummischläuchen thermisch isoliert werden.

5.2.4 Reaktor

Der vertikal eingespannte Reaktor (vgl. Abb. 5.6) besteht aus zwei Teilen - einem Außenrohr (α) und einem Innenrohr (β) - die durch die Verschraubung (2) verbunden sind. Die Dichtung erfolgt mit einer 1 mm starken Teflonscheibe. Das Innenrohr trägt den Katalysatorkorb (4). Um die eventuell vorhandene katalytische Wirkung der Reaktorwand (Werkstoff Nr. 1.4571) bei den hohen Temperaturen $T \approx 520$ K auszuschalten, sind die Oberflächen des Katalysatorkorbs (9) und die Wände des Reaktors durch eingeschobene Quarzrohrstückchen (7), (8), (10), (11), (14), (15) abgedeckt. Das Auskleiden des Katalysatorkorbes hat leider den unerwünschten Nebeneffekt, daß die Wärmeleitung der Wand stark vermindert wird,

$$\begin{array}{l} 520 \text{ K} \\ \lambda = 1,31 \frac{\text{kcal}}{\text{mhK}} \\ \text{Quarz} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 520 \text{ K} \\ \lambda = 12,6 \frac{\text{kcal}}{\text{mhK}} \\ 4571 \end{array}$$

und so die Abfuhr der Reaktionswärme erschwert wird. Doch kann, wie sich gezeigt hat, solange die Verbrennungsreaktion von Formaldehyd zu Kohlendioxid nichts zur Reaktionsenthalpie beiträgt, der Reaktor isotherm betrieben werden.

Über die Länge der Kontaktschicht von 10 mm (≈ 1 g Katalysator) beobachtet man bei 620 K einen Temperaturgradienten von 10 K.

Legende zur Abb. 5.6

1. Abschlußstück für Innenrohrträger
2. Verschraubung
3. Innenrohrträger
4. Reaktoranschlußrohr
5. Verstärkungsring
6. Thermoelementschutzrohr
- 7., 8., 10., 11., 14., 15: Quarzrohr
9. Katalysatorkorb
13. Quarzrohrträger
16. Abschlußstück für Außenrohr

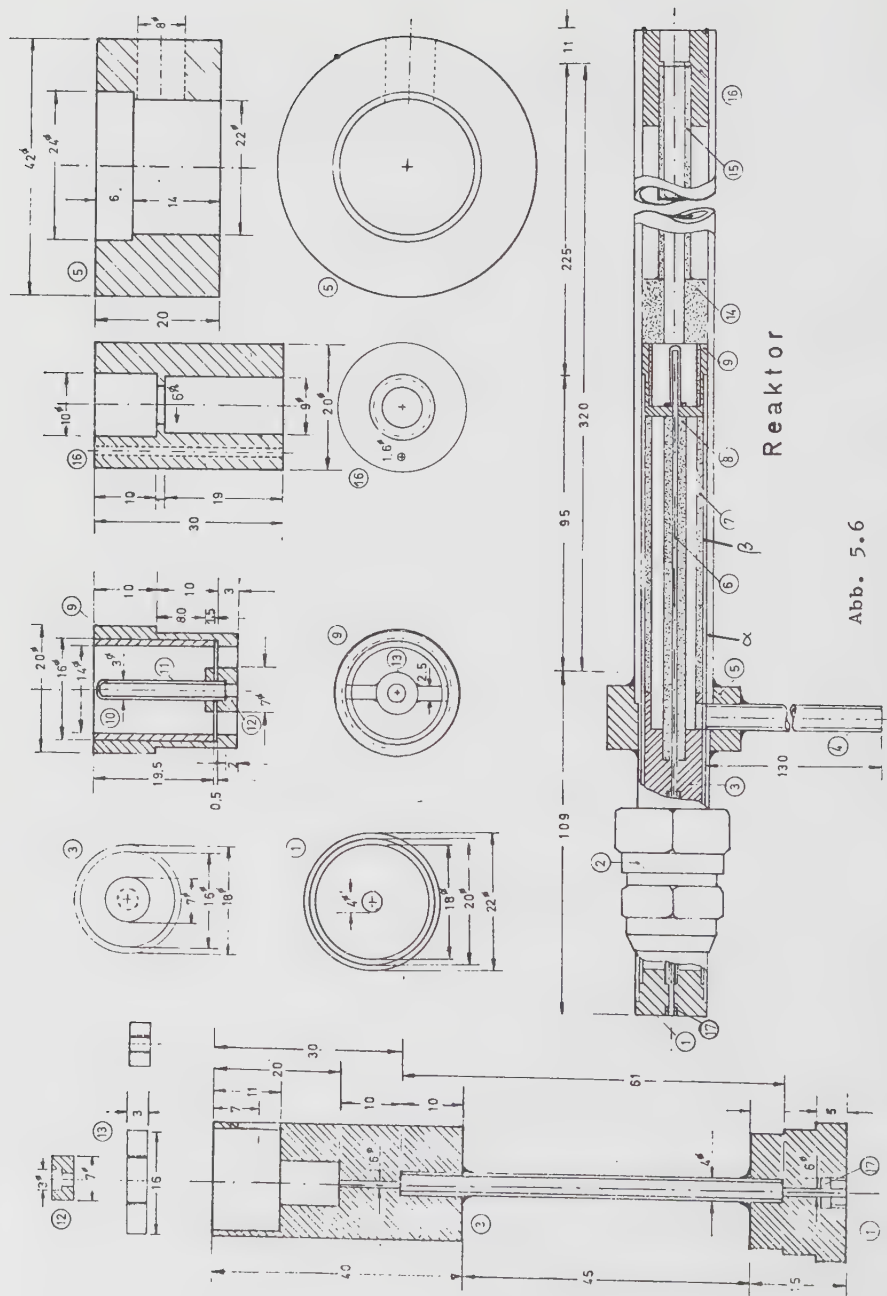


Abb. 5.6

In dem Katalysatorbett muß durch die äußeren Betriebsbedingungen sichergestellt werden, daß sich keine Gradienten bezüglich Temperatur und Konzentration der beteiligten Stoffe aufbauen.

Es ist möglich, die äußere Transporthemmung von Masse und Energie in der Umgebung eines Katalysatorkorns durch eine Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit des Fluids im Katalysatorbett zu vermindern (vgl. Kap. 2.7).

Die entsprechende innere Transporthemmung läßt sich durch eine Verkleinerung der Partikelgröße ebenfalls vermindern. Soll der Einfluß der Porendiffusion auf die Reaktionsgeschwindigkeit ein bestimmtes Maß nicht überschreiten, so darf der Partikeldurchmesser nicht größer als ein Maximalwert sein, der durch ein Kriterium vorgeschrieben wird (vgl. Kap. 8.3).

Um die experimentell realisierbare Strömungsgeschwindigkeit im Katalysatorbett zu kennen, wurde eine Druckabfall-Kurve als Funktion vom Gasdurchsatz D und der eingesetzten Menge von Glaskugelfraktionen verschiedener Durchmesser aufgenommen. Diese Messungen sind notwendig, da nicht erwartet werden kann, daß die bekannten empirischen Ingenieurgleichungen für den Druckverlust bei den vorliegenden geringen Schütthöhen noch gültig sind.

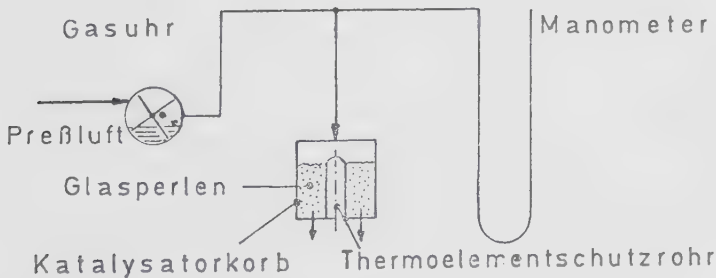


Abb. 5.7 : Messung des Druckabfalles

Mit der in der Abb. 5.7 skizzierten Anordnung wurden die Masse der einzelnen Fraktionen und der Gasdurchsatz variiert.

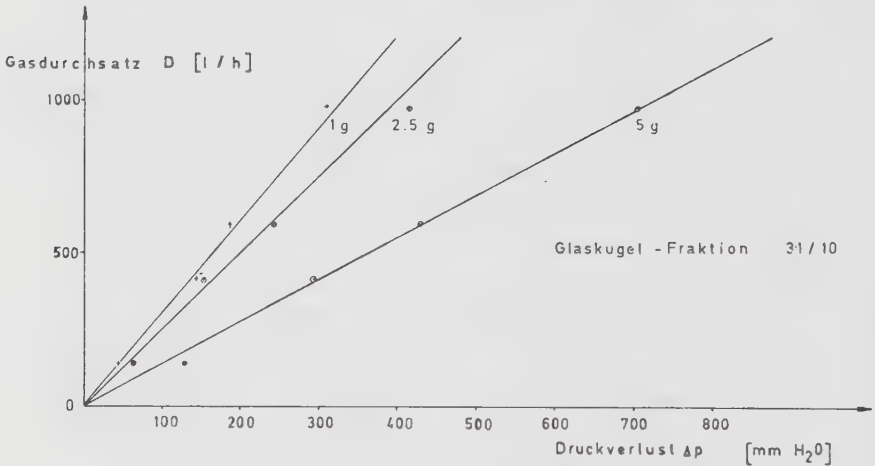


Abb. 5.8 : Gasdurchsatz = f (Druckverlust, Masse)

Aus den Diagrammen analog Abb. 5.8 ermittelt man für die einzelnen Fraktionen die Steigung $\frac{D}{\Delta P}$ der einzelnen Geraden. Eine Darstellung der Masse als Funktion der Steigung $\frac{D}{\Delta P}$ führt zur Abb. 5.9.

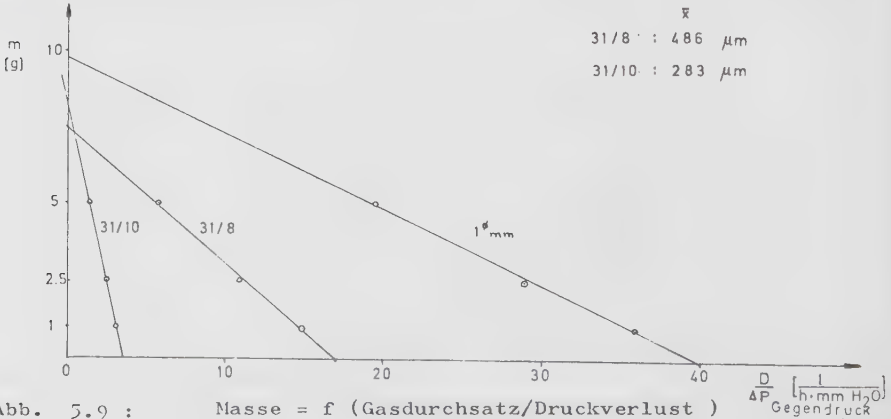


Abb. 5.9 : Masse = f (Gasdurchsatz/Druckverlust)

Die erhaltenen Geraden sind vom Typ

$$m = p(\bar{x}) \cdot \frac{D}{\Delta P} + s(\bar{x}) \quad (5.2.4-1)$$

$\bar{x}$: mittlerer Partikeldurchmesser der Glaskugelfraktion

Durch Probieren lassen sich für $\frac{\bar{x}}{p(\bar{x})}$ und $\frac{\bar{x}}{s(\bar{x})}$ lineare Zusammenhänge finden (Abb. 5.10), (Abb. 5.11)

$$\bar{x} = 0,175 \cdot \frac{\bar{x}}{p(\bar{x})} + 280 \quad (5.2.4.-2)$$

$$m = 0,05265 \cdot \frac{\bar{x}}{s(\bar{x})} - 0,3948 \quad (5.2.4.-3)$$

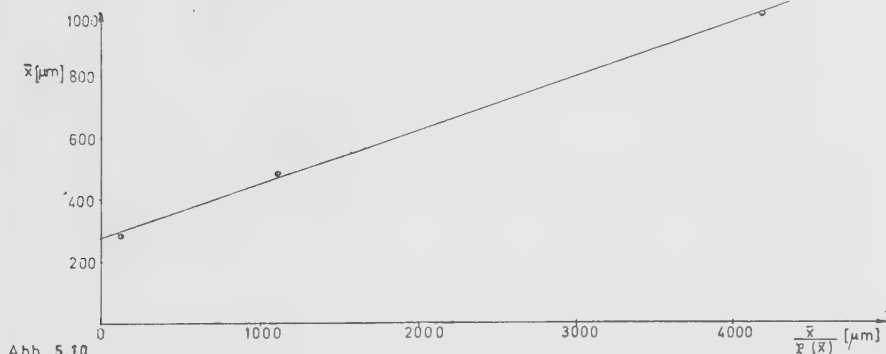


Abb. 5.10

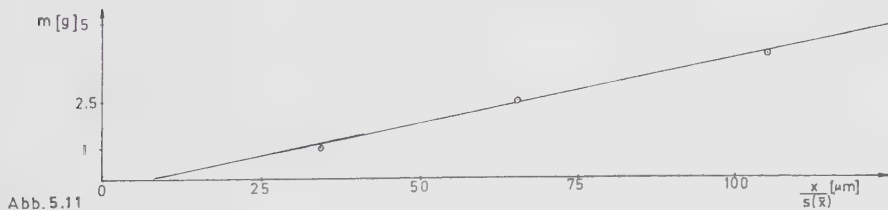


Abb. 5.11

Abb. 5.10 : Mittlerer Durchmesser = f (Durchmesser/Steigung)

Abb. 5.11 : Masse = f (Durchmesser/Achsenabschnitt)

Werden diese empirischen Zahlenwertgleichungen (5.2.4-2) und (5.2.4-3) in (5.2.4-1) eingesetzt, so erhält man (5.2.4-4)

$$m = \frac{0,175}{\bar{x} - 280} \cdot \frac{D}{\Delta P} + \frac{m + 0,3948}{0,05265 \bar{x}} \quad (5.2.4-4)$$

und durch Umformen (5.2.4-5) und (5.2.4-6)

$$D = \frac{(\bar{x}-280)(0,05265 \cdot \bar{x} \cdot m - m - 0,3948)}{0,05265 \bar{x} \cdot 0,175 \bar{x}} \cdot \Delta P \quad (5.2.4-5)$$

$$\Delta P = \frac{9,214 \cdot 10^{-3} (\bar{x})^2}{(\bar{x} - 280)(0,05265 \bar{x} \cdot m - m - 0,3948)} \cdot D \quad (5.2.4-6)$$

Mit der Gleichung (5.2.4-6) läßt sich näherungsweise der Druckverlust einer Katalysatorschüttung im Katalysatorkorb abschätzen. Hierbei wird die Voraussetzung gemacht, daß der mittlere Leerraumvolumenanteil ϵ gleich, die Dichte des Katalysators ungefähr die Dichte des Glases $\rho = 2,4 \text{ g/cm}^3$ hat, und die Oberflächenrauigkeit ebenfalls gleich ist.

Die Größe $\bar{x}$ in der Gleichung (5.2.4-6) ist für gebrochenes Gut nicht leicht zu bestimmen. Eine Möglichkeit der Bestimmung von $\bar{x}$ ist die optische Kornanalyse. Eine andere Meßmethode wurde von Bauer [5.3] angegeben. Durch die Messung von Druckverlusten, die beim Durchströmen von Fluid z.B. Luft in einem Wirbelbett auftreten, fällt bei dieser Methode sowohl der scheinbare Durchmesser $\phi_p \cdot \bar{d}_p$ als auch die Scheindichte ρ_a an.

Mit der Scheindichte ρ_a und dem scheinbaren Durchmesser $\phi_p \cdot \bar{d}_p$ kann nach (5.2.4-7) diejenige Masse an einem porösen Kontakt berechnet werden, die eine gleiche Betthöhe im Ringspalt des Katalysatorkorbes garantiert.

Hierbei wird für die Sphärizität ϕ_p der Wert eins vorausgesetzt.

$$\frac{(\phi_p \bar{d}_p)^3 \cdot \pi}{6} \cdot \rho_a \cdot \frac{m \cdot 6}{d_{pKriterium}^3 \cdot \pi \cdot \rho_{Glas}} = m_{porös} \quad (5.2.4-7)$$

Dabei wird $d_{pKriterium}$ aus dem Porendiffusionskriterium (vgl.

8.3-44) m aus dem maximalen Reaktorvolumenkriterium

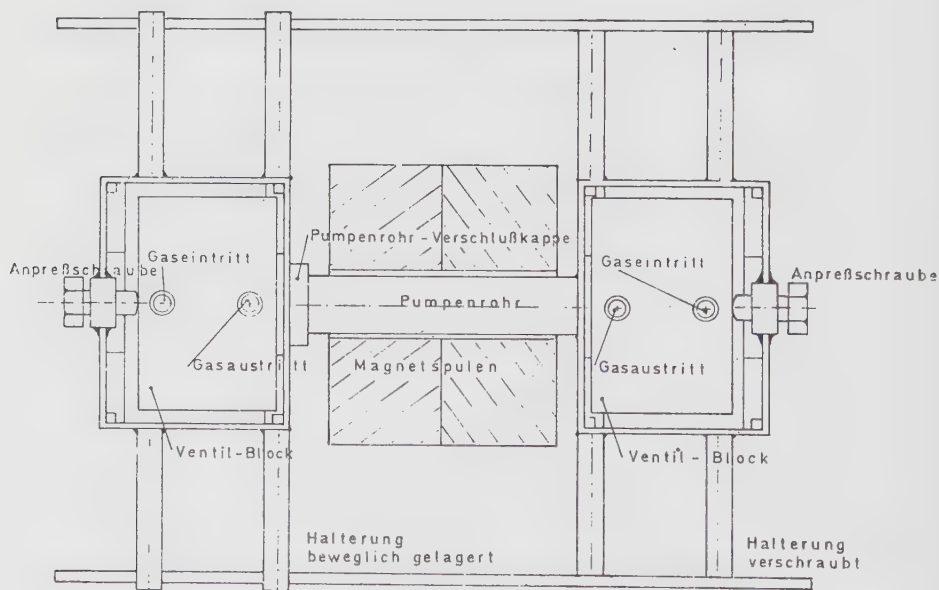
(vgl. 2.2-12), $(\phi_p \bar{d}_p)$ aus einer Druckverlust-Messung in einer Wirbelschicht ermittelt.

Die Beziehungen von Bauer [5.3] sind bisher für Teilchengrößen $\bar{x} < 0,3 \text{ mm}$ verifiziert worden. Eventuell ist eine Modifizierung des Verfahrens notwendig.

5.2.5 Kreislaufpumpe

5.2.5.1 Magnetpumpe

Das komplizierteste und anfälligste Teilstück des Kreislaufreaktors bildet die Kreislaufpumpe. In der ursprünglichen Version der Apparatur waren Pumpe, Reaktor und Verbindungsrohre aus Quarzglas. Da ein Zentrifugalgebläse für Gase aus Quarzglas nicht hergestellt wird und eine Eigenentwicklung zu aufwendig erschien wurde eine doppelwirkende Magnetkolbenpumpe aus Quarz, später aus V2A-Stahl entwickelt, die sich an bekannte Konstruktionen anlehnt [5.4] .



Magnetpumpe

Abb. 5.12 : Magnetpumpe

Bei der eigen entwickelten Konstruktion wird ein auf Kolbenringen liegender Kolben durch äußere Magnetfelder periodisch bewegt und das periodisch verdrängte Gasgemisch durch Umschaltung des Saug- und Druckvorganges - in einem System von Plattenventilen - in eine im Prinzip diskontinuierliche Förderung umgesetzt. Die Bauweise hat den Vorteil, daß das Pumpenrohr relativ bequem beheizt werden kann und daß eventuelle Undichtigkeiten zwischen Kolben- und Kolbenwand nicht zu einem Defekt in der Massenbilanz, sondern nur zu einer Verminderung der Förderleistung führen (siehe Abb. 5.12).

Der Kolben besteht aus einem Mantelrohr von 39 mm - $\varnothing$ und einem Millimeter Wandstärke (Material 1.4571) und 90 mm Länge. Zusammen mit dem rohrförmigen Weicheisenkern wog der Kolben 370 g .

Die beiden Kolbenringe (38 mm $\varnothing$ x 2,5 - Material: Grauguß - Fa. Teves-Thompson GmbH, Barsinghausen, Hannover) lagen in 3 mm breiten Nuten - 15 mm von der Endfläche entfernt - und wurden nach jedem zweiten Versuch ausgewechselt, da sie sich durch die trockenlaufende Betriebsweise stark abnützten.

Das Pumpenrohr kann aus der Ventilblockhalterung entnommen werden. Die Verschlußkappe ist zusätzlich mit einem Vitonring, der in einer hinterstochenen Nute liegt, versehen, um Undichtigkeiten über die Gewindegänge mit Sicherheit auszuschalten (siehe konstruktiver Anhang KA5).

Im Betrieb zeigte es sich, daß die Pumpenrohr-Achse exakt mit der Achse der beiden Magnetspulen übereinstimmen muß. Ferner wird durch die Haftreibung, speziell bei niedrigen Frequenzen, ein Anschlagen des Kolbens an den Pumpenrohrendflächen begünstigt. Um diesen Anschlagvorgang zu dämpfen wird ein Paar V2A-Federn in die Zuleitungsöffnungen des Pumpenrohres festgeklemmt.

Die Heizung des Pumpenrohres besteht aus einer Wicklungslage Vacromiumdraht (1.0 mm - $\emptyset$ - Fa. Vakuumschmelze, Hanau), die vom Pumpenrohr durch eine Lage Glasseidenband und die Wicklungen untereinander durch Quarzgewebeschauch (Typ: Refrasil - Typ S-DR2 - Fa. The Chemical and Isolating Co., Ltd, Darlington-Großbritannien) isoliert sind.

Die Heizwicklung wird durch eine Deckschicht Glasseidenband gegen scheuernde Bewegung und zusätzlich durch ein aufgeschnittenes Messingrohr (Wandstärke 0,5 mm) vor Beschädigungen beim Einbau geschützt. Zwischen dem Schutzrohr der Heizwicklung und den Magnetspulen besteht im eingebauten Zustand ein Spalt von 2 mm .

5.2.5.2 Ventile

Bei den eingebauten Ventilen handelt es sich um Plattenventile mit Plättchen aus Fensterglas (31,8 mm - $\emptyset$, 2,4 mm stark), die in das Gehäuse eines Rückschlagventils (Typ: Gestra RK 41 - Fa. G.F. Gerdt's KG - Bremen) ohne Federn eingebaut sind. Die Glasscheiben werden durch die Schwerkraft bzw. den Gasstrom bewegt und durch die vier Stege (Ventilplatte und Feder ausgebaut) geführt und so am Verkanten gehindert.

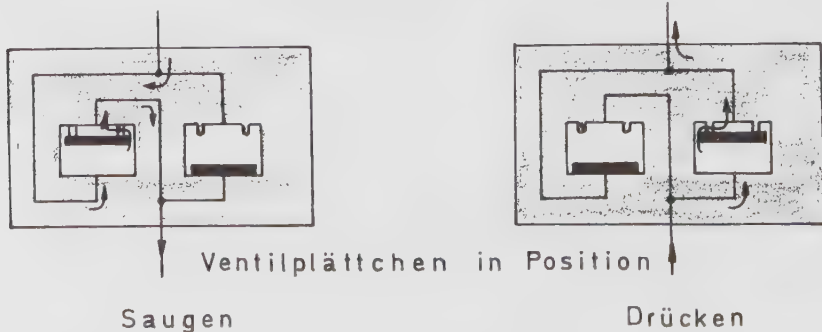


Abb. 5.13 : Funktionsweise eines Ventilblockes

Der Druckverlust in dieser Ventilkonstruktion läßt sich darstellen durch die Zahlenwertgleichung

$$\Delta P \text{ (mm H}_2\text{O)} = 10 \cdot (1,28 + 1,41 \cdot 10^{-3} D)^2 \quad (5.2.5.2.1)$$

hierbei wird D in (l/h) gemessen.

Der Ventilblock (konstruktive Einzelheiten siehe KA5) wird durch ein Bügeleisenheizelement (500 W) und einem Fallbügelregler (NTZ-R143-001 - Fa. Siemens, Erlangen) auf eine Temperatur von 383 K gehalten und so eine Polymerisation von gasförmigen Formaldehyd verhindert (vgl. Kap. 6.2.1.2).

Da die Kolbenringe der Pumpe im Pumpenrohr trocken liegen, wurden sie durch Gleitreibung abgerieben. Dieser feine Abrieb wird durch eine Microlith-Glasfaservliesseibe (Fa. Glaswerk Schuller, Wertheim/Main), die durch eine α -förmige Drahtsperre auf die Gehäusesteg aufgedrückt wurde - zurückgehalten. Beide Ventilblöcke werden durch eine Schraube gegen die planen Flächen des Pumpenrohrdeckels gepreßt. In der eingezeichneten Nute wird ein Vitonring eingelegt.

5.2.5.3 Pumpenkennlinie

Die Magnetpumpenkennlinie wird durch die Gleichung (5.2.5.3.1) dargestellt. Die Überlegungen und Messungen, die zu dieser Beziehung führten, finden sich im KA5 .

$$\begin{aligned} \Delta P_{\text{Gegendruck}} = & - \frac{J-2,134}{2,034} \cdot D + 718,95 \cdot (J-2,68) + \\ & + 579,548 \left[\frac{J-2,641}{J-2,134} \right]^2 \end{aligned} \quad (5.2.5.3.1)$$

siehe auch (8.1.5.7)

J : Magnetspulenstrom [A]

D : Volumetrischer Durchsatz [l/h]

ΔP : Überwindbarer Gegendruck [mm H₂O]

5.2.6 Magnetspulen

In den verwendeten Magnetspulen zum Antrieb des Pumpenkolbens wird die im Betrieb auftretende Joulesche Wärme durch wassergekühlte Flansche und drei eingebaute Lagen von Kühlrohren abgeführt. Die Kühlrohre - Material: Kupfer - haben 3 mm $\varnothing_a$.

Die Speisespannung beträgt 80 V Gleichspannung, die Stromaufnahme statisch gemessen 7,6 A. Im dynamischen Betrieb stellt sich das Amperemeter im Versorgungskreis reproduzierbar auf 4,1 Ampere ein. Während des mehrstündigen Betriebes eines Versuches wird die äußerste Lage Kupferdraht höchstens handwarm. (Konstruktive Einzelheiten: siehe konstruktiver Anhang KA⁶).

Mit einem in Serie zu den Magnetspulen geschalteten variablen Widerstand von 10 Ω läßt sich die Fördermenge variieren.

Daten einer Magnetspule:

Anzahl der Windungen:	2000
elektrischer Widerstand:	11.0 Ω
Drahtdurchmesser:	1,2 mm
Masse der Kupferwicklung:	7,5 kg
Typenbezeichnung des Kupferlackdrahtes:	F-Lackdraht
max. Betriebstemperatur:	180°C
Selbstinduktion (ohne Pumpe):	26 m H

5.2.7 Reaktor-Ofen

Der Reaktor muß im Temperaturintervall von 483 K bis 883 K betrieben werden können. Konstruktive Einzelheiten des Reaktorofens sind aus dem konstruktiven Anhang KA 7 ersichtlich. Obwohl für die Ofenregelung nur ein älterer Fallbügelregler (Typ NTZ - R 143 - 001 - Fa. Siemens, Erlangen) zur Verfügung stand, konnten die Regelabweichungen durch eine Auftrennung der Heizleistung in Grund- und Spitzenlast minimal gehalten werden.

Die Regelschwankungen bei 500 K betrugen ± 1.5 K. Durch die relativ kurze Vorheizzone von 19,5 cm im Reaktor und durch die kurze Verweilzeit in der Vorheizzone von $\tau = 17$ ms hat das Reaktionsgemisch beim Betrieb der Pumpe noch nicht die Katalysatortemperatur erreicht und diese Tatsache führt zu einer Temperaturabsenkung im Katalysator.

Ferner wird der Wärmehalt des Katalysatorbettes durch das Umpumpen des Gases laufend vermindert. Diese Verluste müssen durch eine Erhöhung der Heizleistung ausgeglichen werden. Das Verhältnis von Grund- zu Spitzenlast bleibt dabei erhalten.

Um die gewünschte Temperatur mit einem minimalen Zeitaufwand und minimaler Regelabweichungen zu erreichen, werden die experimentell gefundenen günstigsten Betriebspunkte ebenfalls in die Abbildung (Abb. 5.14) eingezeichnet.

Bis zum Anschalten der Pumpe wird mit verminderter Grundlast gefahren und anschließend die Grundlast entsprechend vergrößert.

Daten des Reaktorofens:

Material des Keramikrohr:	Silimanit 60 max. 1650°C
Material des Heizdrahtes:	Vacromium C 00
Durchmesser des Drahtes:	1 mm
Spez. Widerstand:	14,12 Ω /m bei 20° C
Widerstand des Ofens:	19 Ω
Innere Füllung:	Al ₂ O ₃
Äußere Füllung:	Diatomeenerde

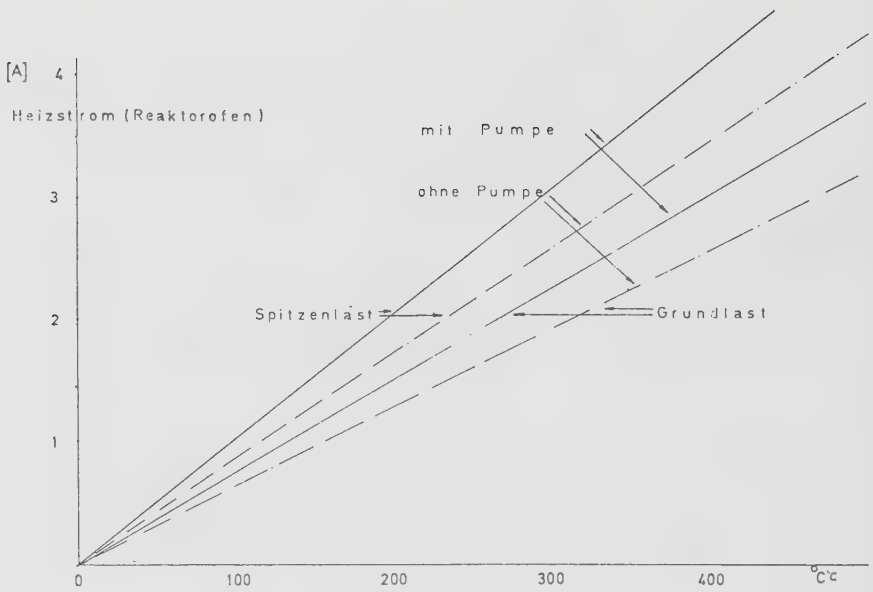


Abb. 5.14 : Heizstrom des Reaktorofens = f (Reaktor-temperatur)

5.2.8 Heizung des Rohrsystems

Gasförmiger Formaldehyd neigt ab $T < 383 \text{ K}$ zur Polymerisation. Aus diesem Grund muß das gesamte Rohrsystem einschließlich der Kreislaufpumpe auf Temperaturen $T > 383 \text{ K}$ gehalten werden. Die Beheizung der Pumpe und der Ventilblöcke ist im Abschnitt 5.2.5 beschrieben. Das Rohrsystem wurde ohne Regler durch Vorgabe einer bestimmten Spannung und bei gegebenem Wickelungswiderstand im Temperaturintervall von 383 K bis 403 K gehalten. Der Aufbau der Heizwicklung ist aus der Abbildung (Abb. 5.15) ersichtlich.

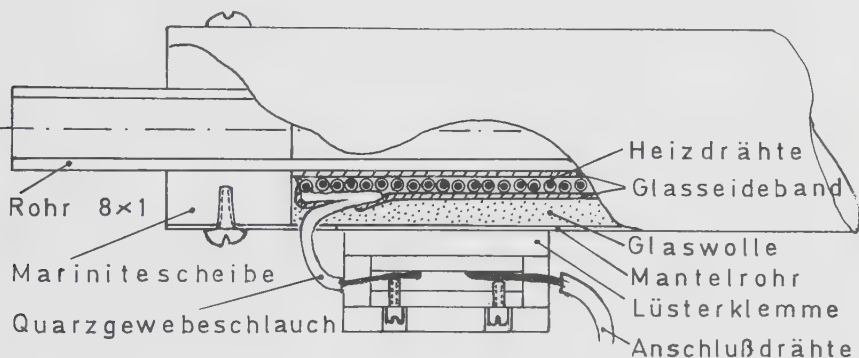


Abb. 5.15 : Aufbau der Heizwicklung

Für jedes Teilstück des Rohrsystems werden verschiedene Spannungen vorgegeben, die sich einstellende Temperatur registriert und durch lineare Interpolation der optimale Betriebsstrom ermittelt. Durch Serien- und Parallelschaltung der einzelnen Heizwicklungen wurde versucht die Solltemperatur von 383 K zu erreichen und die Temperaturdifferenzen zwischen den Teilstückchen so klein wie möglich zu halten.

5.2.9 Auswäscher

Der entwickelte Mikroauswäscher wäscht mit minimal 150 ml/h Wasser kontinuierlich wasserlösliche Komponenten aus dem ankommenden Gas aus.

Die Konstruktion besteht aus zwei hintereinander geschalteten Auswäschern, einem Gleichstrom- und einem Gegenstromauswäscher. Hierbei befindet sich der Gegenstromauswäscher geometrisch oberhalb des Gleichstromauswäschers und ist diesem in der Funktionsweise nachgeschaltet. Diese Anordnung wurde gewählt, weil ein Gleichstromauswäscher in dem verwendeten kleinen Maßstab und der besonderen Forderung der Beheizbarkeit der Gaseintrittsöffnung leichter in den Griff zu bekommen war. (Vgl. Abb. 5.16)

5.2.9.1 Gegenstromauswäscher

Bei dem Gegenstromauswäscher handelt es sich um einen modifizierten Schlangenrohr-Kühler, dessen freies Innenrohr von 5 mm - $\varnothing$ durch eine Glasperlenkette (3,5 mm - $\varnothing$) verkleinert wurde.

Aus einem 10 l Vorratstank wird mit einer Sera-Dosierpumpe (Typ R 409- Fa. Sera- Immenhausen) entionisiertes Wasser in ein Niveau-gefäß gedrückt. Durch ein Nadelventil NV 3 reguliert, fließt das Wasser durch die Öffnung W 4 in den Gegenstromauswäscher. Mit dem Nadelventil NV 1 kann der Wasserspiegel in der unteren Kugel auf mindestens zwei Niveaus eingestellt werden, die unterschiedliche Betriebsweisen des Auswäschers charakterisieren. In der einen Betriebsart erreicht das Wasserniveau nicht den Ablaufstutzen des Innenrohrs. Dann wird die Konzentration der auszuwaschenden Komponente in der Gasphase im Ausgang des Auswäschers G 2 von deren Wasserlöslichkeit und der eingesetzten Menge Waschwasser bestimmt. In der zweiten Betriebsart ist das Ablaufrohr teilweise oder ganz durch den Wasserspiegel in der unteren Kugel verschlossen. Durch

hineingedrücktes, auszuwaschendes Gas - Öffnung G 1 - wird Wasser in das Ablaufrohr des Schlangenrohr-Kühlers hineingedrückt und pfropfenförmig nach oben geschoben. An der Wand und an der Glasperlenkette bildet sich ein Wasserfilm aus, der Wasser des Pfropfens nach unten in die untere Kugel zurücktransportiert. Diese Wasserverluste des Pfropfens werden durch Zulauf von oben begrenzt, sodaß der optische Eindruck entsteht, daß Wasser von unten nach oben transportiert wird. Das Ausmaß der Rückvermischung kann sowohl mit dem Nadelventil NV 3, als auch mit dem Nadelventil NV 1 eingestellt werden. (Vgl. Abb. 5.17)

5.2.9.2 Gleichstromauswäscher

Der Gleichstrom-Auswäscher als Eingangsstufe des Auswäschers erhält das auszuwaschende Gas beheizt ($T > 383$ K) über das Rohr G 4 zugeführt. Ein Ölbad heizt eine ringförmige Lippe auf. Diese Lippe bildet zusammen mit dem syphonartigen Unterteil einen ringförmigen Spalt, durch den das Waschwasser in den Auswaschteil des Auswäschers hineinläuft. Durch die Verengung des anfangs 7 mm - $\emptyset$ weiten und dann auf 3 mm - $\emptyset$ reduzierten Innenrohrs bildet sich in dem verengten Querschnitt ein Tropfen aus. Dieser Tropfen wird pfropfenförmig die Wendel des Gleichstrom-Auswäschers hinabgedrückt und verdünnt den konzentrierten Lösungsfilm von Formaldehyd an der Innenwand des Rohres. In der unteren Kugel des Gleichstromauswäschers trennt sich die Gasphase von der Flüssigphase. Die Flüssigphase wird über ein nachgeschaltetes Puffersystem ausgeschleust. Die Gasphase wird über G 3 der Öffnung G 1 des Gegenstromauswäschers zugeführt. Um die Totvolumina der unteren Kugel von Gleich- und Gegenstrom-Auswäscher zu verkleinern, wurden diese teilweise mit Glaskugeln (1 mm - $\emptyset$ - Fa. Dragon-Werk, Bayreuth) aufgefüllt.

Das ausfließende Waschwasser wird durch den Druckabfall der Gasphase im Auswäscher und Gasprobenventil (GPV) des Gaschromatographen in das Puffersystem PS 1 gedrückt. Das untere Speicherge-

fäß PS 2 dient als Vorratsgefäß für ablaufendes Waschwasser und verhindert zusammen mit dem Nadelventil NV2 die Bildung von störenden Luftblasen.

5.2.9.3 Testen des Auswäschers

Die Funktionsfähigkeit und das hydrodynamische Verhalten des Auswäschers wurde mit Einzeltests kontrolliert. Es wurde ein Temperaturprofil im Gleichstrom-Auswäscher (ohne Gasdurchsatz) aufgenommen.

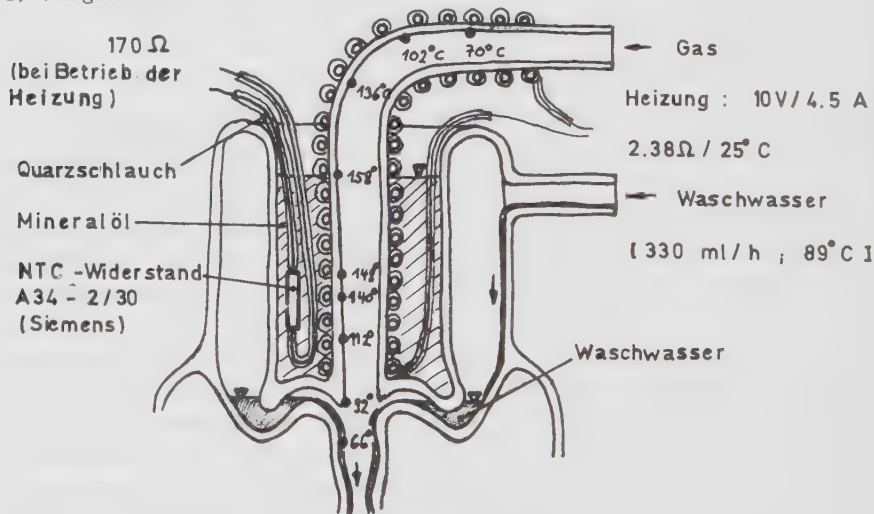


Abb. 5.18 : Temperaturprofil und Einzelheiten des Oberteils des Gleichstromauswäschers.

Der Druckverlust wurde als Funktion von Gasdurchsatz bestimmt. Hier ergibt sich ein nicht sofort einleuchtender Kurvenverlauf. Im Bereich I ist das Ablaufrohr des Gegenstrom-Auswäschers nur teilweise verschlossen. Wird der Gasdurchsatz in den Bereich II gelegt, so wird ein Wasserpfropfen in die obere Kugel des Gegenstrom-Auswäschers befördert. Im Bereich III ist das Innenrohr

- K.A. : Kreislaufapparat
 GH : Glashahn
 GC : Gaschromatograph
 GS : Gegenstrom - Auswäscher
 P : Pumpe
 N : Niveaugefäß
 V : Waschwasser - Behälter
 NV : Nadelventil
 H : Heizung
 DMV : Dreiwegemagnetventil
 GL : Gleichstrom - Auswäscher
 PS : Puffersystem
 L : Leitfähigkeitszelle

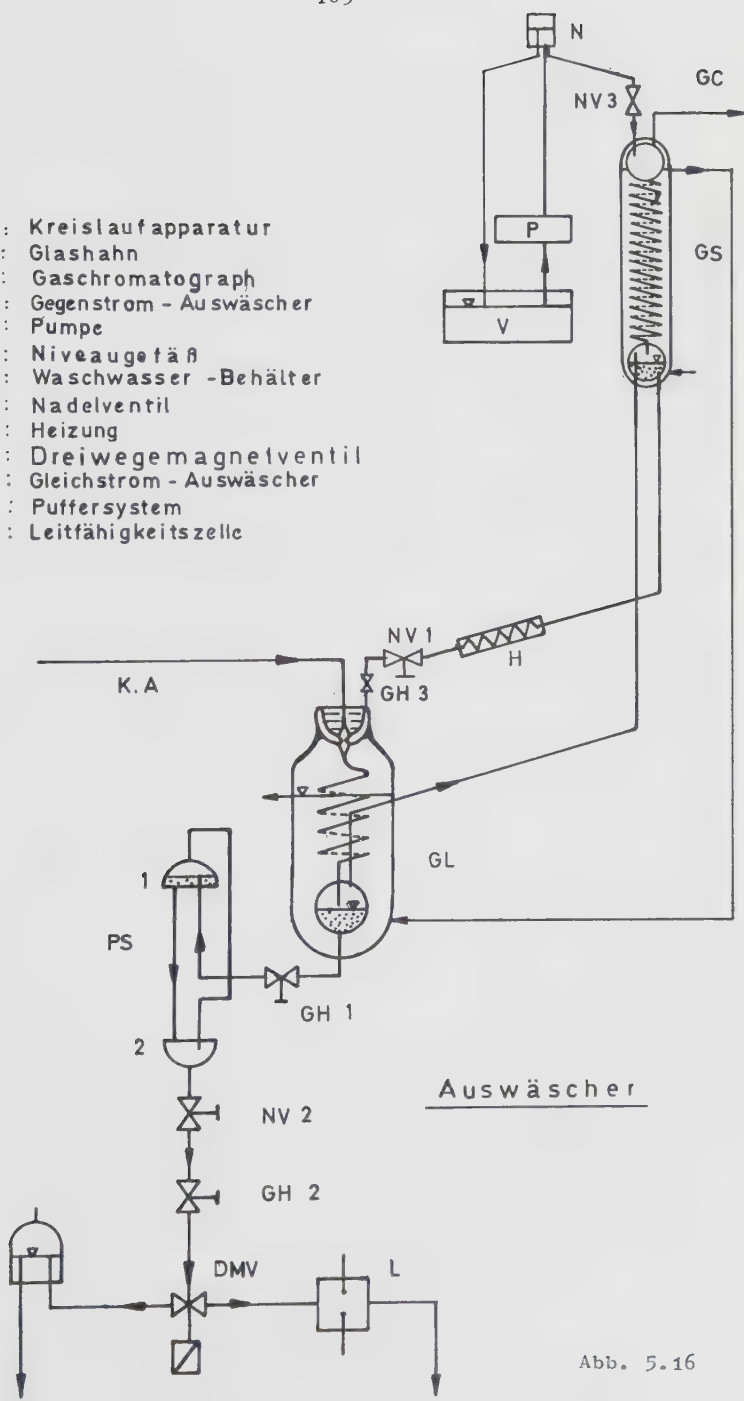


Abb. 5.16

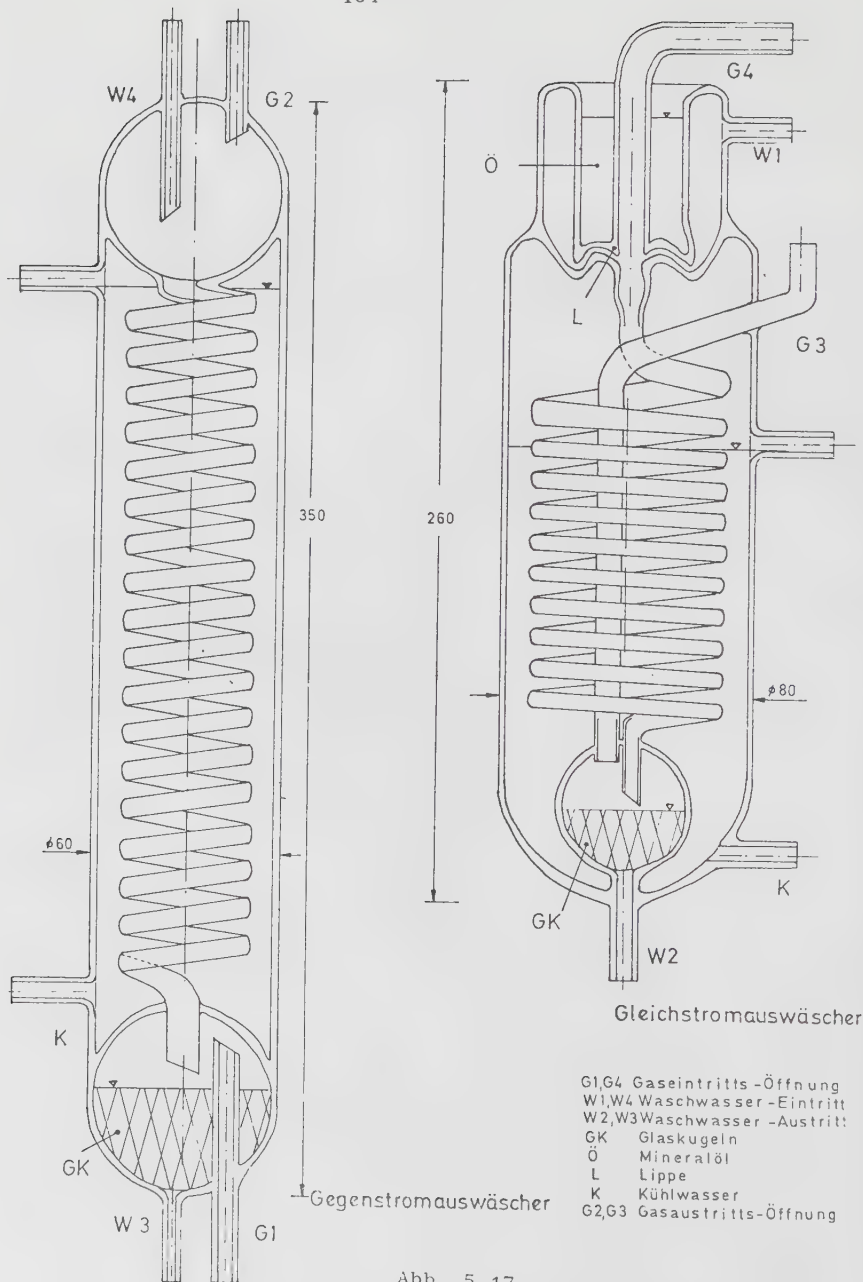


Abb. 5.17

wieder wasserfrei und der Druckverlust steigt mit wachsendem Gasdurchsatz kontinuierlich an. (Vgl. Abb. 5.19)

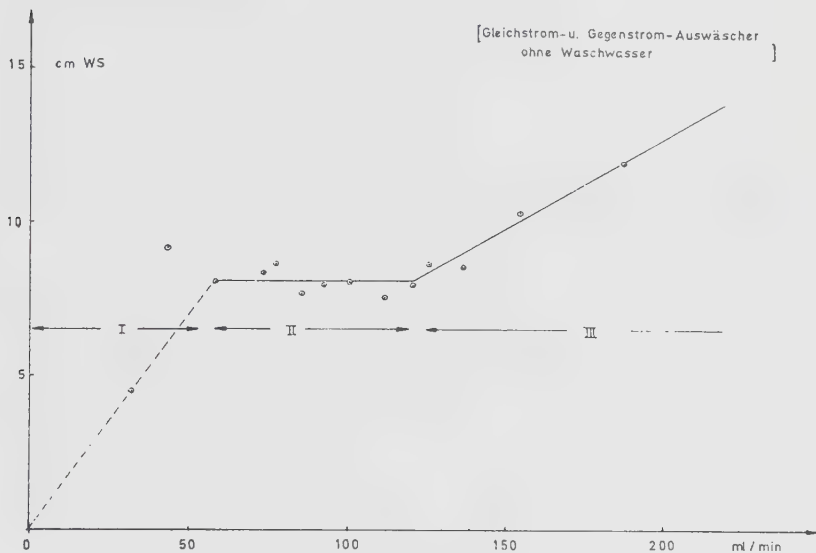


Abb. 5.19 : Druckverlust im Auswäscher

Durch Aufgabe von Gasproben mit verschiedenen Konzentrationen an auswaschbaren Formaldehyd wurde der Auswaschvorgang selbst überprüft. Hierbei wurde sowohl mit einem sehr verdünnten Formaldehyd-Luft-Gemisch ($P_{\text{CH}_2\text{O}} = 4 \text{ mbar}$) als auch einem sehr realistischen Gemisch ($P_{\text{CH}_2\text{O}} = 644 \text{ mbar}$, $P_{\text{Gesamt}} = 1010 \text{ mbar}$) gearbeitet. Bezeichnet man das Verhältnis der Konzentrationen in der Gasphase (einer auswaschbaren Komponente) vor bzw. nach dem Auswäscher als Auswaschgrad, so konnte in dem ersten Fall im Gleichstromauswäscher ein Auswaschgrad von 500 und für den Gesamtauswäscher ein Auswaschgrad von 10 000 festgestellt werden.

Im zweiten Fall wurde im Gleichstrom-Auswäscher ein Auswaschgrad von 110 gefunden.

Man darf also davon ausgehen, daß Formaldehyd sowohl bei hohen, als auch bei niedrigen Konzentrationen quantitativ ausgewaschen wird.

5.2.10 Steuergerät

Die Magnetkolbenpumpe wird über zwei Starkstrom-Relais (Typ: RG AB 01-0X20A01 - Fa. Magnetschultz, Memmingen) von einem Steuergerät aus angesteuert. Die Magnetspulen hatten trotz großer Sorgfalt bei der Herstellung und als Folge eines Betriebsschadens unterschiedliche elektrische Widerstandswerte ($11,0\Omega$ gegenüber $10,2\Omega$). Um die aus diesem Unterschied resultierenden unterschiedlichen magnetischen Flüsse in den Spulen in ihrer Wirkung auszugleichen, sollte die Impulsdauer der Einschaltphase des Magnetspulenstromes variabel sein.

Die im Steuergerät verwendete Schaltung erzeugt sich auf digitaler Basis durch Frequenzteilung die Impulsfrequenz von 0,5 bis 5 Hz. Die Variation des Impulsfolge-Impulsverhältnisses ist in den Grenzen von 0,45 bis 2,3 möglich und erfolgt in einer Schaltungstechnik auf analoger Basis. Das Gerät wurde von der Zentralen Elektronikwerkstatt des Fachbereiches Ingenieurwissenschaften von Herrn Ing.grad. R. Mehserl entworfen und gebaut (Schaltung s. konstruktiver Anhang KA8).

Die Kontakte der Starkstrom-Relais wurden zusätzlich zu den eingebauten Funkenlöschgliedern durch drei in Serie geschaltete Dioden $2 \times (3 \times \text{BYY } 92)$ überbrückt um Induktionsspannungen abzubauen. Die Kühlwassersicherungseinheit besteht aus einem Membran-Druckschalter (Typ MSC4- Fa. Kloeckner-Möller, Bonn). (Siehe konstruktiver Anhang KA9).

Literatur

- 5.1 Ernst, J. - Diplomarbeit - Entwicklung einer
Kreislaufapparatur für reaktionskinetische Messungen
Erlangen, 1968, ITCI

- 5.2 Sattelberger, S., - Gradientenlose Reaktoren
für heterogen-katalytische Gasreaktionen bei Normal-
druck - Erlangen, 1973, ITCI

- 5.3 Bauer, W., - Einfluß der Korngrößenverteilung auf
das Durchströmverhalten von Festbetten und Fließbetten -
Erlangen, 1975, IMVT

- 5.4 Chambers, R.P., Dougharty, M., Boudart, M.
J. of Catalysis 4 (1965), 625

6. Analyse der Reaktanden und Reaktionsprodukte

6.1 Auswahlkriterien für die eingesetzten analytischen Verfahren und die Einsatzpunkte für die analytischen Verfahren in der Gesamtanlage.

Betreibt man einen Integralreaktor, um kinetische Parameter einer exothermen Reaktion zu ermitteln, so stellen die Konzentrationsdifferenzen zwischen Reaktor-Eingang und Reaktor-Ausgang nur einen Teil der Information über das System dar. Neben der Vielzahl von Temperatur-Meßpunkten eines Temperaturprofils muß die geringere Anzahl von Konzentrationsdifferenzen beachtet werden. Im Differentialreaktor fallen weniger Temperatur-Meßpunkte pro Betriebspunkt-Einstellung an, so daß das Gewicht der Konzentrationsmessungen gegenüber dem einer Temperaturmessung ein anderes ist.

Die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der eingesetzten analytischen Verfahren beeinflussen maßgeblich die Güte der berechneten Reaktionsgeschwindigkeitsparameter. Diese beiden Größen werden neben dem Zeitbedarf aus diesem Grund als entscheidende Auswahlkriterien betrachtet, wenn verschiedene analytische Verfahren zur Wahl stehen.

Heute wird die Routineuntersuchung komplexer Gemische - soweit sie verdampfbar sind oder in der Gasphase vorliegen - überwiegend mit dem GC vorgenommen. In der vorliegenden Arbeit sollten deshalb zu Beginn alle anfallenden Analysen gaschromatographisch durchgeführt werden. Es zeigte sich aber, daß die Bestimmung der einzelnen Komponenten mit relativ großer Streuung behaftet ist (Tab. 1).

Komponenten	($s/\bar{x}$) · E	Meßbereich
O ₂	0,1	0 - 100 %
N ₂	0,1	0 - 100 %
CO	0,1	0 - 10 %
CO ₂	0,28	0 - 10 %
CH ₃ OH	0,33	0 - 4,5 %
DMA	0,01	0 - 1 %

Tab.: 1

E: Abschwächungsfaktor am GC

Soweit andere Verfahren mit geringerer Streuung und geringerem Zeitbedarf zur Verfügung standen, wurde auf die GC-Analyse verzichtet. Tab. 2

Komponente	Verfahren	Abschnitt
<u>Reaktandengas</u>		
N ₂	{ 1. GC 2. Volumetrisch	6.2.1.1
O ₂		5.2.1
N ₂ /O ₂ /CH ₃ OH	1. Interferometrisch	6.2.4
	2. GC-Gasphase	6.2.1.3
	3. Auswaschen und anschließende wiederholte GC-Analyse - Flüssigphase	6.3.2

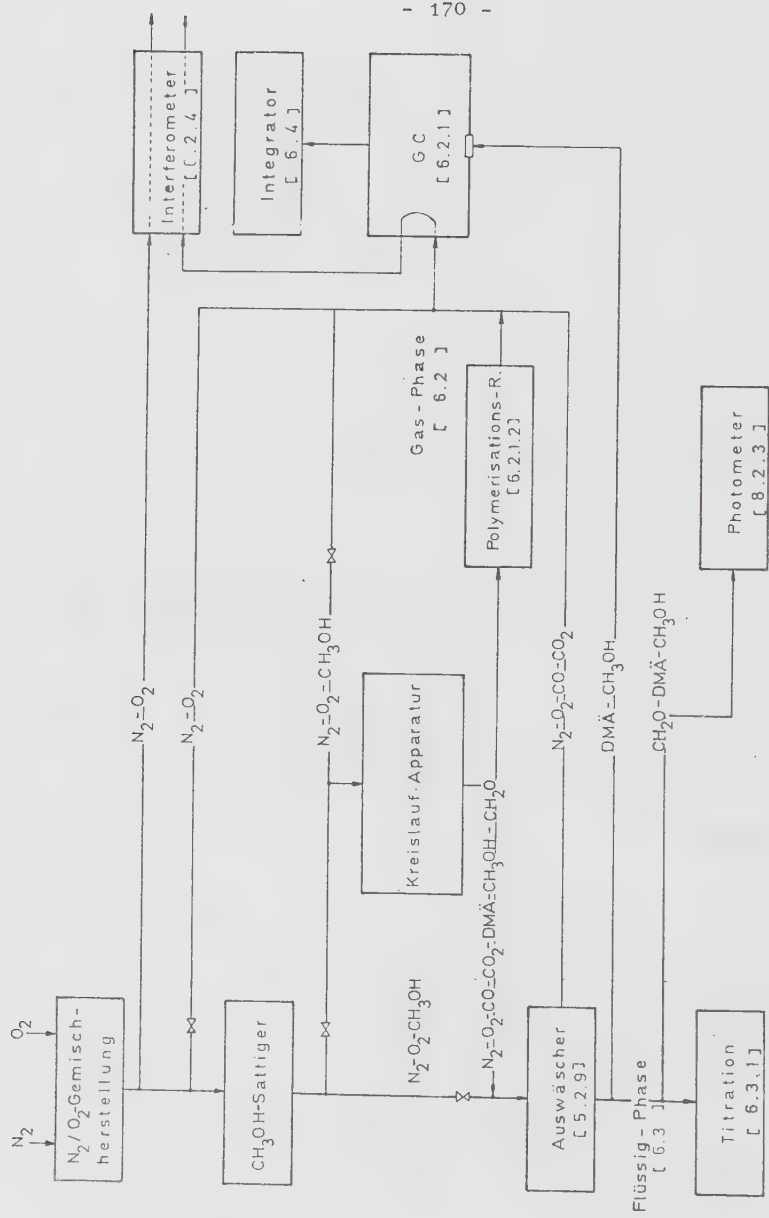


Abb. 6.1 Materialflußdiagramm der einzelnen Komponenten

Fortsetzung von Tab. 2

Komponente	Verfahren	Abschnitt
<u>Produktgas</u>		
CH ₂ O	1. Titrimetrisch	6.3.1
	2. Photometrisch	8.2.3
DMÄ	1. Auswaschen und wiederholte GC-Analyse - Flüssigphase	6.3.3
	2. GC-Gasphase	6.2.1.4
CH ₃ OH	1. Photometrisch	6.3.2
	2. GC-Gasphase	6.2.1.3
	3. GC-Flüssigphase	6.3.2
CO ₂		6.3.4
CO	GC-Gasphase	6.2
N ₂		
O ₂		

Tab.: 2 Angewandte analytische Methoden zur Bestimmung der einzelnen Komponenten.

Die Hauptmaterialströme in der Gesamtanlage zu den Analysengeräten finden sich in der Abb.6.2 . Die Abb. 6.1 zeigt den Materialfluß der einzelnen Komponenten zu den Analysengeräten. Die Ziffern in Klammern beziehen sich auf die einzelnen Abschnitte.

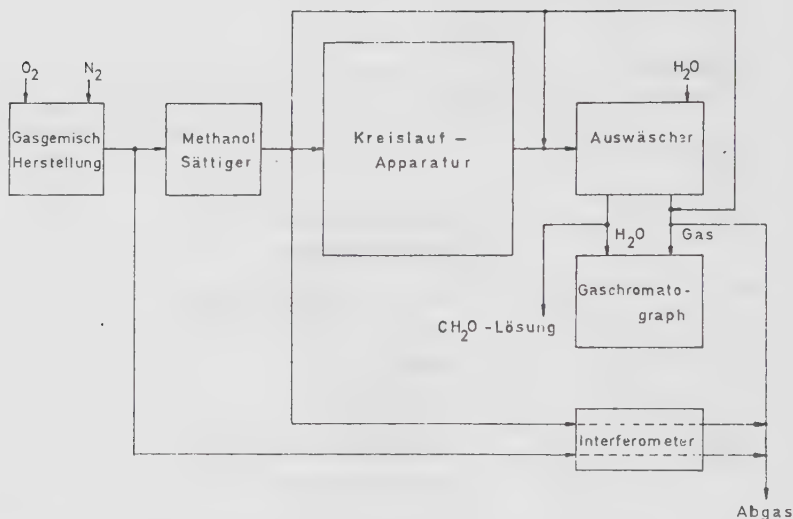


Abb. 6.2 Materialflußdiagramm zu den analytischen Geräten

Das Produktgas kann nicht interferometrisch untersucht werden, da das entsprechende Vergleichsgas nicht einfach zu erzeugen ist.

6.2 Analyse der Gasphase

6.2.1 Aufbau und Funktionsweise des eingesetzten Gaschromatographen

Die Analyse der Gasphase wird für das ausgewaschene Produktgas nur gaschromatographisch durchgeführt (Varian-Aerograph Modell 1522 B-Spezial). Wie Abb.6.3 zeigt, wird hierbei eine Trennsäulenkombination mit den Adsorbentien Porapak Q, Porapak S und Molekularsieb 13X benützt. Die Anzeige der vorhan-

denen Konzentration der getrennten Komponenten und die Umwandlung in ein analoges elektrisches Signal erfolgt für Stickstoff, Sauerstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid mit dem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) und für Dimethyläther (DMÄ) und Methanol mit dem Flammenionisationsdetektor (FID).

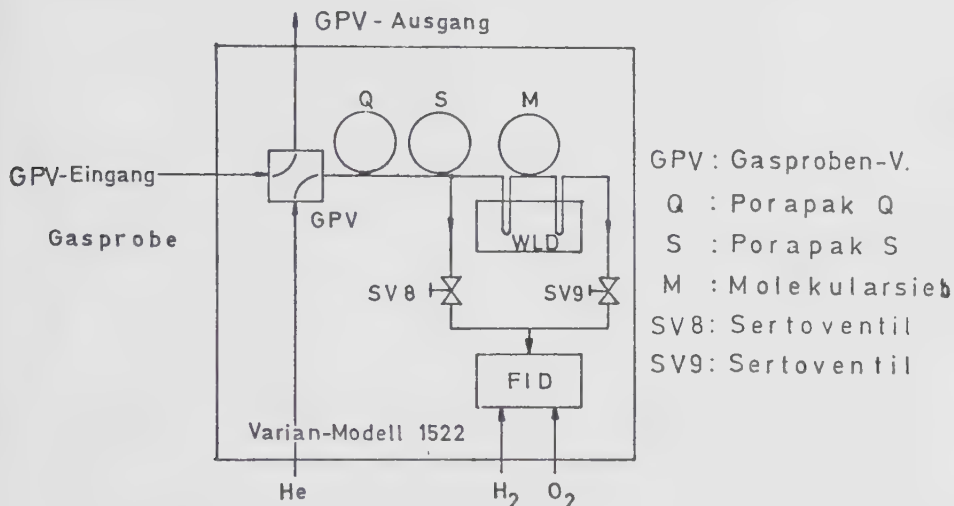
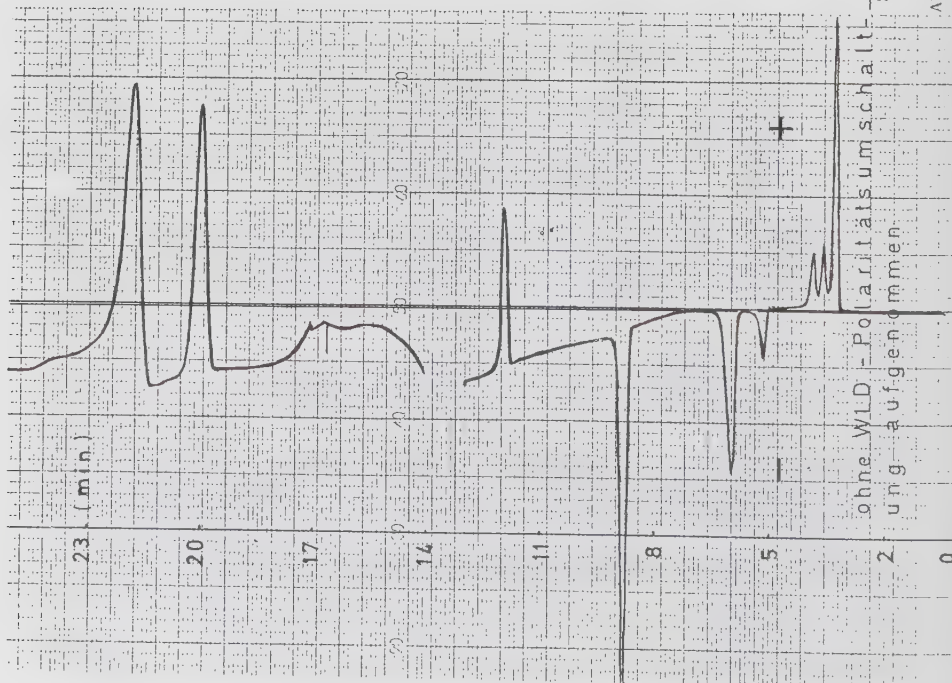


Abb. 6.3 : Anordnung von Trennsäulen und Detektoren im Gaschromatographen

Nähere Einzelheiten des Aufbaus, konstruktive Änderungen und eine Begründung für die vorgeschlagene und benutzte Arbeitsweise finden sich im Anhang AA1 und im Abschnitt 8.2.1 .

6.2.1.1 Zeitlicher Ablauf einer GC-Analyse

In der Abb.6.4 ist eine vollständige Gasanalyse des ausgewaschenen Produktgases - ohne WLD - Polaritätsumschaltung - dargestellt. Das etwas ungewohnte Bild entsteht durch die wechselnde Benutzung der WLD-Hälften.



Substanz	Zeit d. Peak-Max.	WLD (+)	WLD (-)	FID	Bemerkung
CH ₃ OH	21' 33"				
DMX	19' 45"				
CO ₂	11' 49"	+			
CO	8' 41"			+	
N ₂	5' 52"			+	
O ₂	5' 3"			+	
CO	3' 43"		+		
O ₂	3' 26"		+		
N ₂	3' 9"		+		

t>13': Säulen-
umschaltung
FID - zünden
WLD - abschalten

7': Ofenheizung
Power on

Abb. 6.4: Zeitlicher Ablauf einer GC-Analyse

6.2.1.2 Versuche der direkten Produktgas-GC-Analyse

Da Formaldehyd in der Gasphase unterhalb 110°C in Gegenwart von Spuren von Wasser sehr schnell polymerisiert [6.1] wurde von einer vollständigen direkten gaschromatographischen Analyse des teilweise umgesetzten Reaktionsgemisches abgesehen. In dem verwendeten Gaschromatographen sind Meßgas führende Leitungen nicht vollständig von den elektrischen Modul-Einschubeinheiten getrennt und können deshalb nicht einfach mit Sicherheit oberhalb von 110°C durch eine Begleitheizung gehalten werden. Da sich aber Formaldehyd außerordentlich gut in Wasser löst und der Partialdruck von diesen wäßrigen Lösungen extrem gering ist, liegt es nahe, mit einem Auswaschvorgang den störenden CH_2O aus der Gasphase zu entfernen. Um spätere dynamische Untersuchungen des Kreislaufreaktors nicht mit der großen Zeitkonstanten ($t \approx 15 \text{ min}$) eines Auswäschers zu belasten, wurde der Versuch unternommen, Formaldehyd aus der Gasphase ohne Auswaschvorgang durch Polymerisation zu entfernen. Ohne Änderungen des Probenschleifenvolumens des GPV ist dabei zusätzlich keine Steigerung der Nachweisempfindlichkeit für Methanol und DMA zu erwarten.

Versuche der Umsetzung mit NH_3 , Harnstoff, Ionenaustauscherharzen und aromatischen Aminen mußten wegen mangelnder Reaktionsfähigkeit bzw./und mangelnder Kapazität ($\text{mg CH}_2\text{O/g-Reaktant}$) abgebrochen werden. Dagegen erschien der Weg der Polymerisation von Formaldehyd an Glasperlen ($1 \text{ mm } \varnothing$) am Anfang der Untersuchung vielversprechend zu sein. Später zeigte sich jedoch, daß das bei der Methanoloxydation gebildete Wasser sowohl die Polymerisation beschleunigt, als auch zusammen mit

Restmethanol und DMÄ in das gebildete Polymerisat eingeschlossen wird, weshalb dieses Verfahren schließlich ausschied.

Der für diese Versuchsserien benötigte monomere Formaldehyd wurde aus - in Mineralöl suspendierten - Paraformaldehyd (1:1) durch Erhitzen gewonnen [6.2] und durch Preßluft in den Versuchsreaktor über eine beheizte Rohrleitung geschleppt. Umsatzgradbestimmungen wurden durch Auswaschen und Titration mit Natriumsulfitlösungen vorgenommen Abschnitt 6.3.1. Die Abhängigkeit des Zersetzungsdrucks von der Temperatur findet sich in Kap. 8.2.1 - Abb.8.22).

6.2.1.3 Bestimmung von Methanol in der Gasphase

Da im ausgewaschenen Gas mit dem FID kein Methanol in der Gasphase mehr nachgewiesen werden konnte und von den Eichmessungen (Anhang 2) die Methanolempfindlichkeit des FID bekannt ist (10^4 counts = $3,75 \cdot 10^{-2}$ Vol.%), muß die Methanol-Gasphasenkonzentration im Abgas des Gaswäschers $< 0,75 \cdot 10^{-2}$ Vol.% sein. Bei einem volumetrischen Durchsatz von 200 ml Gas/min entspricht dies 0,3 mg Methanol in der Zeit von 15'. Bezieht man diese nicht erfaßbare Menge auf die kleinste eingesetzt Menge, so ist dies $< 0,5$ %.

6.2.1.4 Bestimmung von DMÄ in der Gasphase

Auch DMÄ läßt sich mit dem FID in der Gasphase nicht nachweisen. Analoge Überlegungen wie beim Methanol (Abschnitt 6.2.1.3) zeigen, daß daher dem Auswaschwasser (50 ml/15 min) maximal 0,5 mg DMÄ verlorengehen. Bezieht man diese DMÄ-Menge (umgerechnet auf Methanol-Basis) auf die minimal eingesetzte Menge Methanol, so ist dies < 1 %.

6.2.2 Einzelheiten und Begründung des angewandten Verfahrens

6.2.2.1 Das Vergleichsgas für die WLD-Zelle wird dem Trägergasstrom direkt entnommen (Abb.6.3). Durch diese konstruktive Maßnahme wirken sich Schwankungen im Trägergasstrom, die z.B. durch das Aufheizen der Säule verursacht werden, auf Meßzelle und Vergleichszelle gleich aus. Diesem Vorteil der Anordnung steht der Nachteil gegenüber, daß durch eine nicht einfache Wahl von Säulenlängen bzw./und der Temperatur sowohl die Auftrennung der Komponenten als auch die "Belegung" der WLD-Zellenhälften mit den aufgetrennten Komponenten erreicht werden muß. Die übliche Methode, mit einer zweiten Säule und einem zweiten Trägergasstrom die Nullpunktstabilität direkt zu verbessern, würde absolut gleichartig gepackte Säulen voraussetzen. Diese Gleichartigkeit kann trotz aller Sorgfalt bei der Herstellung nicht von vornherein garantiert werden.

6.2.2.2 Da Kohlendioxid, Dimethyläther, Methanol und Wasser wegen ihrer Abmessungen die Molekularsiebsäule nicht direkt passieren können (Kohlendioxid nur nach Aufheizen der Molekularsiebsäule), wird der FID am WLD-Eingang (Meßzellenhälfte) über SV 8 angeschlossen und so das Absorbieren der genannten Komponenten in der Molekularsiebsäule verhindert.

6.2.2.3 Der angeschlossene Integrator verarbeitet nur positive Signale gegenüber dem Chassis; deshalb muß bei Stickstoff, Sauerstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid die Polarität dem Integrator angepaßt werden. Diese Umschaltung bringt für den Integrator eine Basislinien-Verschiebung mit sich. Da die Integration des Signals sich auf eine im Integrator gespeicherte und verfolgte Basislinie bezieht, muß die Übereinstimmung von tatsächlicher Basislinie des Chromatographen und gespeicherter Basislinie so schnell wie möglich wieder erreicht werden. Dazu sind drei Eingriffsmöglichkeiten in das System vorhanden:

1. Nullpunktverschiebung (Balance) der WLD-Brücke,
2. Bucking-Verstellung des FID-Verstärkers (elektronische Kompensation des Nullstromes des FID),
3. elektrische Schnellkorrektur des Integrators, d.h. erhöhte Verfolgungsgeschwindigkeit 18000 $\mu\text{V}/\text{min}$ des Regelkreises.

Jede dieser Korrekturen der durch das Umschalten hervorgerufenen Störung kostet Zeit und vermindert den Spielraum für eine weitere Verkürzung der Analysen-Zykluszeit. Die günstigsten gefundenen Einstellbedingungen sind aus der Abb. 6.4 zu entnehmen.

6.2.3 Eichung des Gaschromatographen

Die Eichkurve Flächenwerte ($\text{count} \hat{=} \text{mV} \cdot \text{sec}$) = f (Konzentration) wird für die Komponenten $\text{N}_2, \text{O}_2, \text{CO}, \text{CO}_2$ durch eine Analyse eines binären Gasgemisches erhalten. Durch eine Gasmischpumpe (Typ (M 100 a - F) Fa. Wösthoff, Bochum), konnten die gewünschten Gemische bequem erzeugt werden.

Beim Eichen wurde als zweite Komponente jeweils Stickstoff und bei der Eichung von Stickstoff Sauerstoff verwandt.

Für DMÄ und Methanol ist die beschriebene Vorgehensweise nicht möglich, da sich beide Komponenten im Pumpenöl der Gasmischpumpe lösen.

Aus DMÄ und Stickstoff wird daher über zwei Nadelventile (Fa. Brooks - Typ Elf) und eine Mischstrecke ein DMÄ-N_2 -Gemisch hergestellt und nach Durchgang durch die Gasprobenschleife des Gasprobenventils (GPV) mit einem Interferometer (siehe Anhang AH 8.2 u. analytischer Anhang AA 4 (Typ LI3- Fa. Zeiss, Jena) analysiert.

Aus dem Versorgungsteil für den Kreislaufreaktor ist sowohl ein N_2/O_2 - als auch $N_2/O_2/CH_3OH$ -Gemisch entnehmbar. Nach Durchgang durch die Gasprobenschleife wird das Gemisch mit dem GC und dem Interferometer analysiert.

Die erhaltenen Eichkurven finden sich im Anhang AH 8.2 u. analytischer Anhang AA2.

6.2.4 Interferometrische Methanolbestimmung

Vor jedem Versuch wurde die Stationarität der Methanolkonzentration in der Gasphase mit dem Interferometer (Typ LI3 - Fa. Zeiss, Jena) kontrolliert. Eine kurze Beschreibung der Funktionsweise dieses Interferometers findet sich im Anhang AH 8.2 u. analytischer Anhang AA6.

Als Vergleichsgas dient das entsprechende O_2-N_2 -Gemisch ohne Methanolzusatz. Für Vergleichsgas und Meßgas berechnet sich der Brechungsindex n und die mittlere Dispersion Δn der Gemische nach [6.3] .

Vergleichsgas

$$n_4 = n_{\text{Gemisch}} = x_1 \cdot n_{O_2} + x_2 \cdot n_{N_2} = n_{N_2} + (n_{O_2} - n_{N_2}) \cdot x_1 \quad (6.2.4-1)$$

$$\Delta n_4 = \Delta n_{\text{Gemisch}} = x_2 \cdot \Delta n_{O_2} + x_2 \cdot \Delta n_{N_2} = \Delta n_{N_2} + (\Delta n_{O_2} - \Delta n_{N_2}) \cdot x_1 \quad (6.2.4-2)$$

x_i : = Molenbruch der Komponente i im Vergleichsgas

$i = 1$ Sauerstoff $i = 2$ Stickstoff

Meßgas

$$n_5 = n'_{\text{Gemisch}} = x'_1 \cdot n_{O_2} + x'_2 \cdot n_{N_2} + x'_3 \cdot n_{CH_3OH} \quad (6.2.4-3)$$

$$n_5 = n'_{\text{Gemisch}} = n_{CH_3OH} + x'_1 \cdot \left(n_{O_2} + \frac{1-x'_1}{x'_1} \cdot n_{N_2} - \frac{1}{x'_1} \cdot n_{CH_3OH} \right) \quad (6.2.4-4)$$

$$\Delta n_5 = n'_{\text{Gemisch}} = \Delta n_{\text{CH}_3\text{OH}} + x'_1 \left(\Delta n_{\text{O}_2} + \frac{1-x'_1}{x'_1} \cdot \Delta n_{\text{N}_2} - \frac{1}{x'_1} \cdot \Delta n_{\text{CH}_3\text{OH}} \right)$$

(6.2.4-5)

x'_i = Molenbruch der Komponente i im Meßgas

$i = 1$ = Sauerstoff

$i = 2$ = Stickstoff

$i = 3$ = Methanol

Bevor nach der Formel (6.2.4-11) (Seite 182) die Konzentration der Komponente, die im Meßgas bestimmt werden soll, berechnet wird, muß die Lage der Sprungstellen h_s für das System O_2 - N_2 - CH_3OH gefunden werden. Dabei versteht man unter den Sprungstellen Konzentrationsbereiche, in denen mehrdeutige Interferenzbilder beobachtet werden können. Zur Berechnung der Sprungstellengebiete - die im Bereich $h_s \pm 1/8 h_s$ gemieden werden sollten [6.3] - werden die relative substanzspezifische wirksame Dispersion Γ' nach (6.2.4-6) und die apparatespezifische Kompensator-Dispersion nach (6.2.4-7) benötigt.

$$\begin{aligned} \Gamma = 100 \Gamma' &= 100 \frac{\Delta n_5 - \Delta n_4}{n_5 - n_4} \\ &= 100 \frac{(\Delta n_{\text{CH}_3\text{OH}} - \Delta n_{\text{N}_2}) + (\Delta n_{\text{N}_2} - \Delta n_{\text{O}_2}) \cdot x_1}{(n_{\text{CH}_3\text{OH}} - n_{\text{N}_2}) + (n_{\text{N}_2} - n_{\text{O}_2}) \cdot x_1} \end{aligned}$$

(6.2.4-6)

$$\Gamma^* = \Gamma_0 (1 + \kappa h) \quad (6.2.4-7)$$

Hierbei sind Γ_0 und κ apparatespezifische Konstanten. Die q -te Sprungstelle $h_s^{(q)}$ erhält man aus der Gleichung (6.2.4-7)

$$h_s(q) = \frac{q}{2} \cdot \frac{\Gamma(x_1) + \Lambda}{\Gamma(x_1) - \Gamma^*(x_1, x_1')} \quad (6.2.4-8)$$

$$q = 1, 2, 3 \dots n, \quad \Lambda = 31,17 = \text{constant.}$$

Nach Einsetzen von (6.2.4-7) in (6.2.4-8) erhält man eine quadratische Gleichung, die nach h_s aufgelöst, die Form hat

$$h_s = \frac{+(\Gamma - \Gamma_0) \pm \sqrt{(\Gamma - \Gamma_0)^2 - 4 \Gamma_0 \cdot \kappa \cdot (\Gamma + \Lambda) \cdot q/2}}{2 \cdot \Gamma_0 \cdot \kappa} \quad (6.2.4-9)$$

Für das vorliegende Analysenproblem erhält man mit den Daten [6.3]

$$\begin{aligned} n_{O_2} &= 1 + 272,27 \cdot 10^{-6} & \Delta n_{O_2} &= 1 + 3,83 \cdot 10^{-6} \\ n_{N_2} &= 1 + 299,14 \cdot 10^{-6} & \Delta n_{N_2} &= 1 + 3,333 \cdot 10^{-6} \\ n_{CH_3OH} &= 1 + 563,0 \cdot 10^{-6} & \Delta n_{CH_3OH} &= 1 + 8,5 \cdot 10^{-6} \\ \Gamma_0 &= 1,06916 & \kappa &= 0,000727 \end{aligned}$$

für die erste Sprungstelle den Wertbereich $h_s = 17,67$ ($x_1=0$) bis $h_s = 17,86$ ($x_1=1$), je nach GröÙte des Molenbruches Sauerstoff x_1 .

Dies entspricht dem gemessenen Gangunterschied nach (6.2.4-10) $i = 527 \dots 532$ und unter N.B. 7,31 6,71 Vol % Methanol

$$i = 29,82 h - 0,007 h^2 + 0,001 \cdot h^3 \quad (6.2.4-10)$$

Die - nach Auflösen von (6.2.4-10) - aus Meßdaten erhaltene Streifenanzahl h liefert mit (6.2.4-11) die Methanolkonzentration in der Gasphase

$$CG = \frac{10^8 \cdot \omega \cdot F}{1 \cdot (n_2 - n_1)} \cdot h \quad (\text{Vol } \%) \quad (6.2.4-11)$$

$$F = \frac{760}{p} \left(\frac{T}{273} \right)$$

$$\omega = 546,1 \cdot 10^{-9} \text{ nm (verwendete Wellenlänge)}$$

Mit der einschränkenden Bedingung $h_s \pm 1/8 h_s$ sollten Gangunterschied $i > 461 = 6,39 \text{ Vol } \% (x_1=0)$ bis $5,87 \text{ Vol } \% (x_1=1)$ unter Beachtung der in [6.3] angegebenen Regeln ausgewertet werden. Da nach dem Zündgrenzendiaagramm von Christner (Abb.6.5) das Gemisch ab $6,4 \text{ Vol } \%$ gezündet werden kann, sollten Methanolkonzentrationen mit einem interferometrischen Gangunterschied $i > 461$ gemieden werden.

6.2.5 Interferometrische Sauerstoffbestimmung

Analoge Überlegungen wie in Abschnitt (6.2.4) wurden bei der interferometrischen O_2 -Bestimmung vorgenommen. Auch hier sollte das Sprungstellengebiet h_s im Bereich von $h_s \pm 1/8 h$ gemieden werden. Drei Vergleichsgase Luft, Stickstoff und Sauerstoff sind in der Anlage stets vorhanden und müssen entsprechend der vorliegenden Sauerstoffkonzentration eingesetzt werden.

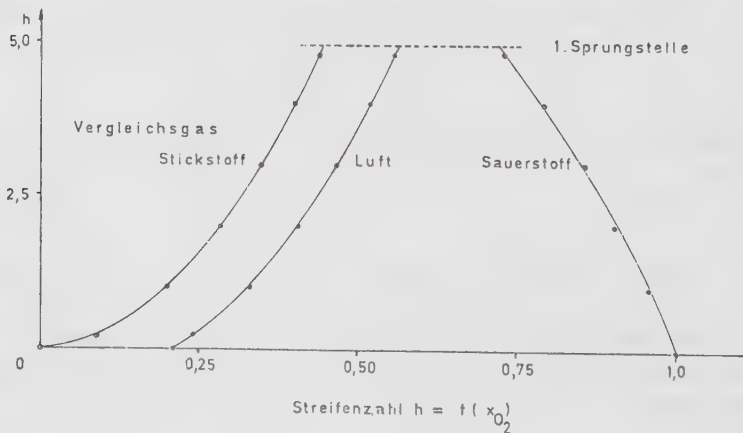


Abb.: 6.6 : Bereich der Streifenzahl h als Funktion des Sauerstoff-Molenbruches bei verschiedenen Vergleichsgasen bis zur 1. Sprungstelle.

Die substanzspezifische Dispersion Γ' ist bei den genannten Vergleichsgasen gleich (6.2.5-1) und führt zur Lage der 1. Sprungstelle bei $h_s = 4,99$ entsprechend der Formel (6.2.4-9)

Setzt man in (6.2.4-11) die Differenz der Brechungsindices von Meßgas und Vergleichsgas ein, so erhält man drei quadratische Gleichungen (6.2.5-2), (6.2.5-3), (6.2.5-4), die den gesuchten Zusammenhang zwischen dem Molenbruch Sauerstoff x_1 und der Streifenzahl wiedergeben.

$$\Gamma = \Gamma' \cdot 100 = 100 \cdot \frac{\Delta n_{O_2} - \Delta n_{N_2}}{n_{O_2} - n_{N_2}} \quad (6.2.5-1)$$

Vergleichsgas Luft:

$$x_1 = \frac{10^6 \cdot F \cdot \omega}{1 \cdot (n_{N_2} - n_{O_2})} \cdot \frac{1}{(x_1 - x'_1)} h$$

$$x_1 = \frac{+ x'_1 + \sqrt{(x'_1)^2 + 4 \cdot A \cdot h}}{2} \quad (6.2.5-2)$$

x'_1 : O_2 - Molenbruch der Luft

Vergleichsgas Sauerstoff

$$x_1 = \frac{A}{1 - x_1} \cdot h$$

$$x_1 = \frac{+1 (\pm) \sqrt{1 - 4 \cdot A \cdot h}}{2} \quad (6.2.5-3)$$

Vergleichsgas Stickstoff

$$x_1 = \sqrt{A \cdot h} \quad (6.2.5-4)$$

wobei

$$A = \frac{10^6 \cdot F \cdot \omega}{1 \cdot (m_{N_2} - m_{O_2})} \quad \text{gesetzt wird.}$$

$$F = \frac{760}{p} \cdot \frac{T}{273}$$

6.3 Analyse der Flüssigphase

6.3.1 Bestimmung von Formaldehyd

Die in der Literatur beschriebenen Analysenverfahren für Formaldehyd sind fast alle für eine Analyse der flüssigen Phase entwickelt worden. Es lag deshalb nahe, einen Auswaschvorgang der Gasphase vor die eigentliche Analyse vorzuschalten, um auf eine Vielzahl von Bestimmungsmethoden zurückgreifen zu können. Formaldehyd als Hauptkomponente sollte sehr genau bestimmt werden; deshalb wurde bei dieser Bestimmung ein relativ hoher Aufwand getrieben. Polymerisiert ein Teil des gebildeten Formaldehyds in dem verzweigten Rohrsystem der Apparatur und in dem Auswäscher aus, so lassen sich diese Mengen kaum entdecken und nur durch einen Defekt in der Massenbilanz nachweisen.

Der entwickelte kontinuierliche Mikroauswäscher ist in Abschnitt 5.2.9 beschrieben.

Die erhaltenen Lösungen können auch gaschromatographisch weiter untersucht werden. Bombough und Bull [6.5] haben verschiedene Substanzen für GC- Trennsäulen (Gasphase und Flüssigphase) kritisch zusammengetragen. Neuere Arbeiten sind bei Plainer [6.6] zu finden.

Bei dem Nachweis und der Bestimmung kleiner Formaldehyd-Mengen in Lösungen werden chemische und physikalische Verfahren eingesetzt. Von den vorgeschlagenen und bekannten Methoden: Kolorimetrie [6.7], Polarographie [6.8] und Gaschromatographie [6.9] wurde in dieser Arbeit ein kolorimetrisches Verfahren verwandt.

Liegen höhere Formaldehyd-Konzentrationen vor, so werden für die Analyse von CH_2O -Lösungen in erster Linie chemische Verfahren eingesetzt. Die chemischen Verfahren sind ausführlich von Büchi [6.10] unter dem Gesichtspunkt Genauigkeit, Einfachheit, Wirtschaftlichkeit der Durchführung und des Aufwandes bezüglich Zeit und Apparaturen beurteilt worden. Büchi empfiehlt für die Analyse kommerzieller CH_2O -Lösungen die Natriumsulfitmethode.

Eigene Untersuchungen haben für CH_2O -Lösungen im Konzentrationsbereich < 2 Gew% folgende Ergebnisse ergeben:

Methode	$s/\bar{x}$	Gew.% gef.	Gew.% theor.
Sulfit M.	0,466 %	33,72	33,69
Jodometrische M.	0,268 %	32,20	33,69
Alkal.Natriumperoxid M.	4,19 %	33,92	33,69

Die Arbeitsvorschriften der eingesetzten Verfahren finden sich im Anhang AH 8.2 u. analytischer Anhang AA3.

Für die Auswertung der Versuche wurde die Sulfitmethode verwandt.

6.3.2 Bestimmung von Methanol (Flüssigphase)

Die Methanolkonzentration des in der Kreislaufapparatur eingesetzten und ausgeschleusten Gases wurde durch Auswaschen und GC-Analyse der erhaltenen Lösung bestimmt.

Der Versuch, Methanol in einer $\text{KMnO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ -Lösung selektiv zu CH_2O zu oxidieren [6.11], verlief mit reinen Methanollösungen positiv. Dagegen waren Versuche, CH_3OH in CH_2O -Lösungen nach Oxydation des CH_2O zu CO_2 zu oxidieren nicht erfolgreich. Die Hauptfehlerquelle war der hohe Methanolgehalt des p.A. Formaldehyds. Wie auch in der Arbeit von Plainer [6.6] muß festgestellt werden, daß die verwendete p.A. CH_2O -Lösung (35 Gew.%) der Fa. Merck auch 1973 noch mit $\approx 11\%$ CH_3OH als Stabilisator ohne weiteren Hinweis auf dem Etikett als p.A. Substanz angeboten wurde (!)*. Die Versuche wurden abgebrochen, weil stets mit einem hohen Formaldehyd-Überschuß und deshalb auch stets mit zu wenig KMnO_4 -Lösung gearbeitet wurde.

Die gaschromatographische Eichkurve für reine Methanollösungen findet sich im Anhang AH 8.2 u. analytischer Anhang AA4.

Bei der gaschromatographischen Analyse muß ab der Konzentration $< 2 \cdot 10^{-2}$ Gew.% CH_3OH der Memory-Effekt der Trennsäule durch Einspritzen von bidestilliertem Wasser aufgehoben werden

Die Eichlösungen wurden durch Abwiegen definierter Methanolenmengen hergestellt. Ab 1 Gew.% ist die Methanol-GC-Eichkurve nichtlinear.

6.3.3 Bestimmung von DMÄ (Flüssigphase)

Bei der Herstellung von DMÄ-Eichlösungen bereitet nur die Einstellung einer definierten DMÄ-Konzentration gewisse Schwierigkeiten. Es wurde aus diesem Grund die BF_3 -DMÄ-Additionverbindung [6.12] mit eisgekühltem Wasser zersetzt, vgl. Abb. 6.7

* Wurde 1974 geändert.

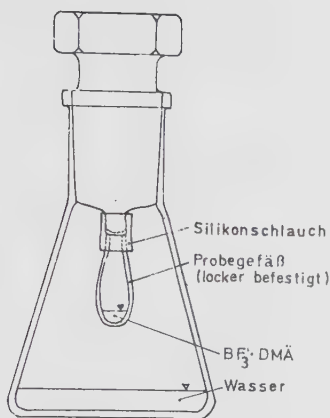


Abb.: 6.7 : Zersetzung von BF₃-DMÄ

Von dieser Stammlösung wurden Eichlösungen hergestellt und im Kühlschrank (+7°C) aufbewahrt. Bei Konzentrationen >0,25 Gew.% DMÄ konnte im Gaschromatogramm ein zweiter Peak beobachtet werden, der nicht mit dem Methanol-Peak identisch war (DMÄ-HF?).

Die Eichkurven befinden sich im Anhang AH8.2 u. analytischer Anhang AA4.

6.3.4 Bestimmung von Kohlendioxid

Bei den Versuchen mit dem Kreislaufreaktor wurde überraschend CO₂ in größerer Menge gefunden (vgl. Abschnitt 7). Durch den intensiven Kontakt von Gasphase und Flüssigphase stellt sich ein Lösungsgleichgewicht von CO₂ im Gleich- und Gegenstrom-Auswäscher ein. Mit dem in der Gasphase vorliegenden - und leichter zu bestimmenden - Anteil kann man mit Hilfe des Ostwald'schen Löslichkeitskoeffizienten λ eine Berechnung der Flüssigphasenkonzentration vornehmen. Wird der Gleichstromauswäscher nicht ausreichend gekühlt, so heizt sich das Auswaschwasser auf fast 90°C

auf und verhindert so die Adsorption von CO_2 . Die Temperaturabhängigkeit des Ostwald'schen Löslichkeitskoeffizienten für CO_2 ist in Abb. 6.8 dargestellt. [6.13]

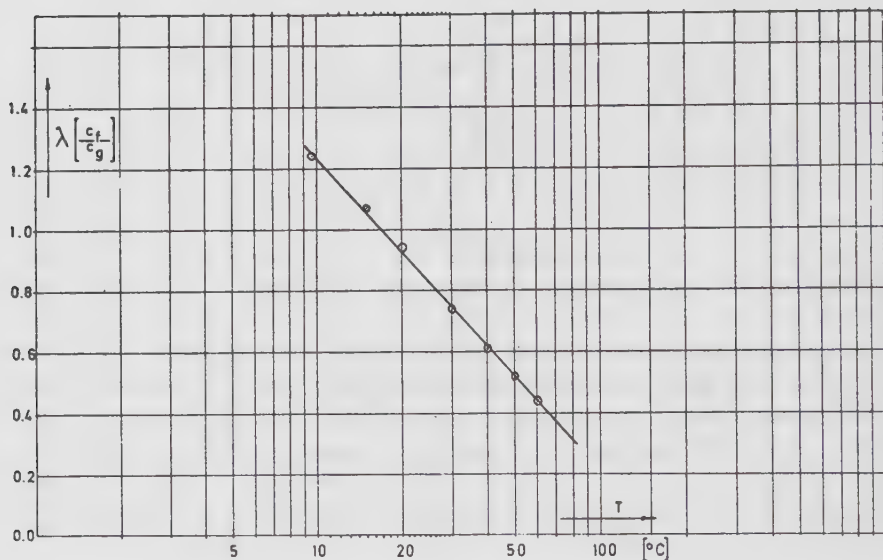


Abb.: 6.8 : Temperaturabhängigkeit des Ostwald'schen Löslichkeitskoeffizienten λ für CO_2 . [6.13]

Eine weitere Bestimmungsmethode für CO_2 in der wässrigen Phase beruht auf der pH-Wert-Messung von kohlensäurehaltigen Lösungen [6.14], die nach der Beziehung

$$\log \left(\frac{c_{\text{CO}_2}}{c_{\text{CO}_2} = 1} \right) = 11,468 - 2.100 \cdot \text{pH}$$

ausgewertet wird.

6.4 Auswertung der Gaschromatogramme

Die für die Eichung der Gasphase des GC notwendigen Messungen wurden ohne elektronischen Integrator ausgewertet. Hierzu wurden die Original-Gaschromatogramme (Papiertransport 50 cm/min für $r_t < 15$ min, 25 cm/min für $r_t > 15$ min) auf extraschweres (1,008 g / dm²) Transparentpapier übertragen, ausgeschnitten und ausgewogen.

Alle Gaschromatogramme der Versuche wurden in einem elektronischen Integrator (Typ 204 - Fa. Infotronics) integriert. Entgegen der Betriebsanleitung wurde der angeschlossene FID-Elektrometerröhrenverstärker nicht mit der maximalen Empfindlichkeit betrieben. Luftdruckschwankungen durch Türschlagen, Drift der Basislinie durch Temperaturprogrammierung bewirkten zusammen mit dem unvermeidbaren Rauschen (elektronisch und durch den Verbrennungsvorgang im FID) und sonstigen elektrischen Störungen (Netz) eine nicht einwandfreie Funktion des Integrators bei maximaler Empfindlichkeit. Bei der ersten Nachprüfung der angegebenen Integratorspezifikationen wurden Spannungsrechteckimpulse auf den Integrationseingang gegeben und die Empfindlichkeit ($\frac{\text{counts}}{\text{mV sec}}$) des Integrators kontrolliert

Abb. 6.9

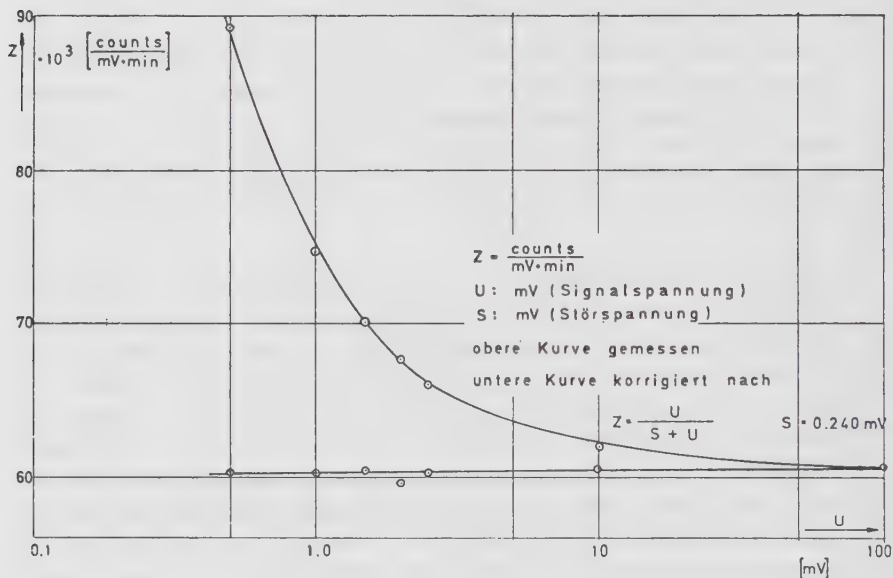


Abb.: 6.9 : Integratorzählrate $Z = f$ (Eingangsspannung U)

Der etwas überraschende Verlauf der oberen Kurve konnte auf eine Störspannungsübertragung durch eine Erdungsschleife zurückgeführt werden. Da eine Störspannungsübertragung nicht vollständig ausgeschaltet werden kann, wurden die Anordnungen der Kabel zwischen Detektorausgang und Integratoreingang zwischen späteren Nacheichungen und Messungen nicht verändert. Notwendige Umschaltungen wegen der variablen Peakhöhe wurden am Schreiber (Texas-Servowriter II) vorgenommen, der ein 1:1 abgebildetes Signal vom Integrator erhielt.

Die eingestellten Betriebsparameter des Integrators finden sich im Anhang AH8.2 u. analytischer Anhang AA5.

6.5 Faktoren der Reproduzierbarkeit und Genauigkeit der GC-Analyse

Die gaschromatographische Analyse ist bei sehr komplexen Gemischen oft unübertroffen einfach und schnell mit der Einschränkung, daß man an die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit keine zu hohen Ansprüche stellt. Es wurde versucht, Ursachen für die unbefriedigende Reproduzierbarkeit und Genauigkeit zu finden. Insgesamt wurden folgende Punkte untersucht:

1. Einfluß des WLD-Brückenstromes,
2. Einfluß der Retentionszeit und der Signalgröße (mV) auf die Variationsbreite,
3. Einfluß des GC-Vordruckes am GPV auf die Zählrate,
4. Einfluß der Temperaturprogrammierung des GC-Säulenofens auf die Variationsbreite.

Die dieser Zusammenfassung zugrunde liegenden Überlegungen finden sich in Anhang AA7 und AA1 .

Als Ergebnis läßt sich feststellen:

1. Ist der WLD-Brückenstrom auf $\pm 1 \text{ m A} = 0,6 \%$ relativ genau einstellbar, so schwankt die Zählrate der Analyse um $\pm 2,8 \%$ (Arbeitspunkt 160 mA).

2. Werden die Peaks mit einem elektronischen Integrator ausgewertet, so ist die Variationsbreite $s/\bar{x}$ bei den Gasphasenanalysen unabhängig von der Retentionszeit. Falls bei der Auswertung mit dem Schreiber eine umgekehrt proportionale Abhängigkeit der Variationsbreite von der Retentionsbreite beobachtet wird, so ist der Linienschreiber zu langsam.

Von der Peakhöhe ist die Variationsbreite in erster Näherung umgekehrt proportional abhängig.

3. Wird das GPV nicht vor der Analyse druckentlastet, so sind die Zählraten bei einem Gasdurchsatz von 200 ml/min um 1,5 % systematisch zu hoch. Schwankt der Durchsatz durch das GPV um ± 10 %, so tritt ein zusätzlicher Fehler von $\pm 0,2$ % auf.
4. Verzichtet man auf die Temperaturprogrammierung, so sinkt die Variationsbreite um 30 % (Gasanalysen-Kontrolle mit dem Interferometer).

6.6 Verwendung der analytischen Meßdaten

Bei einer einzigen Reaktion wurden für die Bestimmung der intensiven Reaktionsgeschwindigkeit r (6.6-1) Konzentrationsbestimmungen der betrachteten Spezies j nach (6.6-2) benötigt.

$$r = \frac{1}{A} \frac{d\lambda}{dt} \quad (6.6-1) \text{ wobei } A \text{ entweder} = V$$

oder = m

oder = W/F

und $\lambda = \frac{n_i - n_{i0}}{\nu_i}$ die extensive Reaktionslaufzahl darstellt.

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{n_i - n_{i0}}{v_i} \right) = \frac{d}{dt} \frac{(c_i - c_{i0})V}{v_i} \quad (6.6-2)$$

Der rechte Teil der Formel (6.6-2) ist nur gültig wenn es sich um eine volumenbeständige Reaktion handelt (d.h. $\sum_{i=1}^N v_i = 0$).

Laufen mehrere Reaktionen gleichzeitig ab, so gilt die Beziehung

$$n_i = n_{i0} + \sum_{j=1}^K v_{ij} \cdot \lambda_j \quad i = 1 \dots N \quad (6.6-3)$$

hierbei sind v_{ij} die stöchiometrischen Koeffizienten des Systems -

oder in Matrizenschreibweise

$$\underline{n}_i - \underline{n}_{i0} = \underline{y} = \underline{N} \cdot \underline{\lambda} \quad (6.6-4)$$

Die Matrix $\underline{N}$ ist aufgrund der Stöchiometrie häufig nicht quadratisch und hat deshalb keine direkt berechenbare Inverse. Durch Multiplikation mit $\underline{J}$, der Halbinversen [6.15] kann die Gleichung nach $\underline{\lambda}$ aufgelöst werden.

$$\underline{J} \underline{y} = \underline{J} \underline{N} \underline{\lambda} = \underline{\lambda} \quad (6.6-5)$$

Differentiation dieser Gleichung nach der Zeit und Multiplikation mit dem Faktor $1/A$ liefert die intensive Reaktionsgeschwindigkeit r_j entsprechend (6.6-1).

Der Umfang der Konzentrationsbestimmungen der einzelnen Komponenten kann zum Teil durch die Beachtung der stöchiometrischen Gesetze eingeschränkt werden.

Literatur zu Kapitel 6

- 6.1 Walker J.F., - Formaldehyde
Reinhold Publishing Corpor.- 1964, 37
- 6.2 Walker J.F., - Formaldehyde - 1964, 44
- 6.3 Nebe W., - Analytische Interferometrie
Leipzig - Geert u. Portig - 1970
- 6.4 Christner H., Dissertation - Universität Erlangen-
Nürnberg - 1975
- 6.5 Bombaugh, K.J., and Bull, W.C.,
Analyt.Chem. 34 (1962), 1237
- 6.6 Plainer H., Disseration- Innsbruck 1970
- 6.7 West, P.W. und Sen, B.Z.,
Anal. Chem. 153 (1956), 177
- 6.8 Boyd, M.J. and Bambach K.,
Ing.Eng.Chem. Anal. Ed. 15 (1943), 314
- 6.9 Walker J.F., - Formaldehyde - 475
- 6.10 Büchi, J. - Pharm.Acta Helv., 6 (1931), 1
- 6.11 Maurice, M.J. und B. Veen
Zeitschr. f. analyt. Chemie 163 (1958), 13
- 6.12 Brown, H.C., Adams R.M.,
J. Am. Chem. Soc. 64 (1941), 2557
- 6.13 Gmelin - Handbuch der anorgan.Chemie 8.Aufl.
Kohlenstoff Teil C3 - Verbindungen S. 47
- 6.14 Böxkes, W., Emig, G., Widlok, P.,
CIT, 41 (1969), 1273
- 6.15 Zurmühl, R., Matrizen, Springer Verlag
3. Auflage, Berlin 1961

7. Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit aus Konzentrationsmessungen einzelner Komponenten.

7.1 Zellenmodell eines Kreislaufreaktors.

Die bisher veröffentlichten Arbeiten mit Kreislaufreaktoren zur Bestimmung kinetischer Parameter mathematischer Modelle gehen stets von einem analogen Rührkessel aus, mit dem sich der Kreislaufreaktor mit $\varphi_{\min} \rightarrow \infty$ gut vergleichen läßt. Wie im Abschnitt 2.10 gezeigt wurde, kann es aber - wegen des Störungsverhalten des Kreislaufreaktors - durchaus vorteilhaft sein, mit einem möglichst niedrigen Kreislaufverhältnis φ den Kreislaufreaktor zu betreiben. Als Nachteil handelt man sich mit dieser Vorgehensweise eine gegenüber dem Rührkessel erschwerte Auswertung der Meßergebnisse ein.

Das hier vorgestellte Zellenmodell eines Kreislaufreaktors benutzt als zusätzliche Voraussetzung ein lineares $r(\xi, T)$ -Profil längs der Reaktionszone bzw. der Schleife im Reaktor. Solange die Differenz von $r(\xi_x, T)$, $x = 1$ bzw. 2 (vgl. Abb. 7.1 und 7.2) und $r(\xi_M, T)$ klein ist, führt die lineare Approximation des mit Sicherheit gekrümmten $r(\xi, T)$ - Profils zu keinem nennenswerten Fehler.

Diese vorausgesetzte Linearität ist identisch mit einer Taylorreihenentwicklung und dem Weglassen von Gliedern höherer Ordnung als eins.

$$r(\xi_x, T) = r(\xi_M, T) + r'(\xi_M, T) (\xi_x - \xi_M) + 0,5 \cdot r''(\xi_M, T) \cdot (\xi_x - \xi_M)^2 + \dots$$

(7.1.1-1)

Gleichung (7.1.1-1) gilt nur unter isothermen Bedingungen.

Mit einer Restglied-Abschätzung läßt sich bei bekanntem $r(\xi, T)$ -Gesetz für den bei der Linearisierung gemachten Fehler eine obere Schranke angeben.

Gibt man sich eine obere Schranke einer relativen Reaktionsgeschwindigkeitsdifferenz $L \Delta r$ vor (7.1.1-2), so hat die

$$L \Delta r = \frac{r(\xi_M, T) - r(\xi_x, T)}{r(\xi_M, T)} \quad (7.1.1-2)$$

Differenz von $r(\xi_M, T)$ und $r(\xi_x, T)$ die Form

$$- r(\xi_M, T) \cdot L \Delta r = r'(\xi_M, T) \cdot \Delta \xi + r''(\xi_M, T) \cdot \xi_M \cdot \frac{\Delta \xi^2}{2} \quad (7.1.1-3)$$

Verlangt man nun, daß der relative Fehler $L \Delta \tilde{r}$ der durch das Weglassen von Gliedern höherer Ordnung entsteht, gleich der Schranke $L \Delta r$ ist, so gilt

$$L \Delta r = L \Delta \tilde{r} = - \frac{r''(\xi^*, T)}{r(\xi^*, T)} \cdot \frac{\Delta \xi^2}{2} \quad (7.1.1-4)$$

mit $\xi_M < \xi^* < \xi_x$.

Man liegt auf der sicheren Seite der Abschätzung, wenn $\xi^* = \xi_x$ gesetzt wird.

Da in einem Kreislaufreaktor die Reaktionslaufzahlen von dem Punkt (M) und (2) (homogener K.R.) bzw. (M) und (1) (heterogener K.R.) nicht unabhängig voneinander sind, kann (Vor. $\xi_{(0)}=0$) $\Delta \xi$ nach (7.1.1-5) berechnet werden.

$$\Delta \xi = \xi_x - \xi_M = \xi_x - \xi_x \cdot \frac{\varphi}{\varphi+1} = \frac{1}{1+\varphi} \cdot \xi_x = \frac{1}{\varphi} \cdot \xi_M \quad (7.1.1-5)$$

Durch Einsetzen von (7.1.1-5) in (7.1.1-4) erhält man so die Gleichung (7.1.1-6), die durch ein Optimierungsverfahren gelöst werden kann.

$$L \Delta r \cdot 2 \cdot r(\xi_M, T) \cdot \varphi^2 + r''(\xi_M, T) \cdot \xi_M^2 \stackrel{!}{=} 0 \quad (7.1.1-6)$$

Der erhaltene Wert ξ_M^{**} bzw. $\xi_x^{**} = \frac{\varphi+1}{\varphi} \cdot \xi_M^{**}$ stellt die obere Schranke der Reaktionslaufzahl dar, unterhalb der sich das System mit der vorgegebenen relativen Genauigkeit $L \Delta r$ mit dem Zellenmodell beschreiben läßt.

Durch Vorgabe von $\xi_{(M)}$ und φ kann umgekehrt der relative Fehler bestimmt werden, der gemacht wird, wenn ein lineares $r(\xi, T)$ -Profil vorausgesetzt wird.

7.1.2 Homogener Kreislaufreaktor

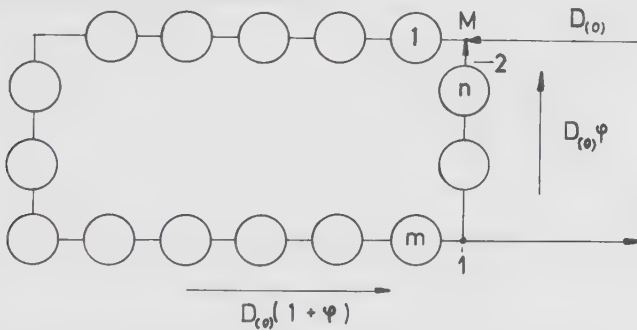


Abb. 7.1 Zellenmodell eines homogenen Kreislaufreaktors.

Der Kreislaufreaktor mit dem Reaktorvolumen V_R wird in n kleine Rührkesselchen zerlegt gedacht, die in Serie geschaltet sind. Zusätzlich sollen sich die Kesselvolumina in den einzelnen Zweigen unterscheiden. Es soll gelten

$$V_E' = V_E \cdot \frac{\varphi+1}{\varphi} \quad (7.1.2-1)$$

V_E' = Einzelkesselvolumen im Zweig $M \leadsto 1$

V_E = Einzelkesselvolumen im Zweig $1 \leadsto 2$

Durch diese Festlegung der einzelnen Kesselvolumina ist die mittlere Verweilzeit τ in allen Kesseln gleich groß. Zusätzlich gilt:

$$V_R = V_1 + V_2 = V_E' \cdot m + V_E \cdot (n-m) \quad (7.1.2-2)$$

Für die Einzelvolumina folgt so

$$V_E' = \frac{\varphi+1}{m+n\varphi} V_R \quad \text{und} \quad V_E = \frac{\varphi}{m+n\cdot\varphi} V_R \quad (7.1.2-3)$$

In jedem idealen Rührkessel mit dem Volumen V_E' bzw. V_E gilt die Massenbilanz (7.1.2-4). Nach dem m-ten Kessel wird ein Teilstrom abgezogen und die Reaktionslaufzahl ξ_m zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit $r(\xi_m, T)$ herangezogen. Für die vorzunehmende Betrachtung wird eine volumenbeständige Reaktion 1. Ordnung vorausgesetzt.

Von den n - Massenbilanzen sind hier für die Ableitung nur drei von Interesse (Tabelle 7.1)

Tabelle: 7.1 Massenbilanz der n Rührkessel

Eingang

n-ter Kessel

= Ausgang

Ausgang

(n-1)ter Kessel

n-ter Kessel

$$\begin{aligned} \xi_{n-1} &= \xi_n - \frac{V_E}{D_{(0)} \cdot \varphi} r(\xi_n, T) & (7.1.2-4) \\ \xi_{n-2} &= \xi_{n-1} - \frac{V_E}{D_{(0)} \cdot \varphi} r(\xi_{n-1}, T) \\ &= \xi_n - \frac{V_E}{D_{(0)} \cdot \varphi} \cdot [r(\xi_n, T) + r(\xi_{n-1}, T)] \\ \xi_m &= \xi_n - \frac{V_E}{D_{(0)} \cdot \varphi} \cdot [r(\xi_n, T) + \dots + r(\xi_{m+1}, T)] \\ \xi_M &= \xi_n - \frac{V_E}{D_{(0)} \cdot \varphi} \cdot [r(\xi_n, T) + \dots + r(\xi_{m+1}, T)] - \\ &\quad - \frac{V_E'}{D_{(0)} (\varphi+1)} [r(\xi_m, T) + \dots + r(\xi_1, T)] \end{aligned}$$

Berücksichtigt man (7.1.1-1) und geht zur abkürzenden Schreibweise $r_m = r(\xi_m, T)$ über, so läßt sich die Gleichung für ξ_M schreiben in der Form

$$\frac{\xi_n}{\varphi+1} = -(\xi_M - \xi_n) = \frac{V_E}{D_{(0)}\varphi} \cdot (r_n + \dots + r_{m+1}) + \frac{V_E'}{D_{(0)}'(\varphi+1)} (r_m + \dots + r_1) \quad (7.1.2-5)$$

Durch das vorausgesetzte lineare $r(\xi, T)$ -Profil längs der Reaktionsschleife besteht zwischen Ausgang und Ausgang benachbarter Rührkessel die Differenz der Reaktionsgeschwindigkeiten von

$$\Delta r = \frac{r_1 \cdot L \Delta r}{n - 1} \quad (7.1.2-6)$$

Zusammen mit (7.1.2-1) vereinfacht sich (7.1.2-5) zu

$$\xi_n = \frac{V_E'}{D_{(0)}} \cdot \left[r_1 \cdot n + \Delta r \cdot \sum_{i=1}^{n-1} i \right] = \frac{V_E'}{D_{(0)}} \cdot \left[r_1 \cdot n + \frac{n(n-1)}{2} \Delta r \right]$$

entsprechend für den ξ -Wert des m-ten Kessels

$$\begin{aligned} \xi_m &= \frac{V_E'}{D_{(0)}} \cdot \left[r_1 \cdot m + \frac{(m-1) \cdot m}{2} \cdot \Delta r \right] = \\ &= \frac{V_1 r_1}{D_{(0)}} \cdot \left[1 + \frac{m-1}{n-1} \cdot \frac{L \Delta r}{2} \right] \end{aligned} \quad (7.1.2-7)$$

Im idealen Kreislaufreaktor ($\varphi \rightarrow \infty$) ist $r_1 = r_i = \dots = r_n = r$ und deshalb

$$\xi_m = \xi^{\varphi \rightarrow \infty} \cdot \frac{V_1}{V_R} \left[1 + \frac{m-1}{n-1} \cdot \frac{L \Delta r}{2} \right] \quad (7.1.2-8)$$

Aus dem gemessenen ξ_m kann $\xi^{\varphi \rightarrow \infty}$ berechnet werden falls m und n bekannt sind.

Mit den Zahlen m und n wird eine Rührkesselkaskade charakterisiert, die sich bezüglich der relativen Reaktionsgeschwindigkeitsdifferenz zwischen Eingang und Ausgang wie ein Rohrreaktor verhält.

Durch Umformen von (7.1.2-2) und (7.1.2-3) folgt unmittelbar das Verhältnis von m und n

$$\frac{n}{m} = \frac{V_2}{V_1} \cdot \frac{\varphi+1}{\varphi} + 1 \quad (7.1.2-9)$$

Verlangt man, daß in einer Rührkesselkaskade mit m Kesseln und der Verweilzeit τ zwischen dem Ausgang des 1. Kessels und dem Ausgang der Kaskade ein relativer Unterschied $L \Delta r^*$ der Reaktionsgeschwindigkeit besteht, so kann man bei einem Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung einen Zusammenhang von φ und m finden.

Es gilt

$$\frac{1 - L \Delta r}{1 + k_1 \frac{\tau}{m}} = \frac{c_m}{c_M} = \left(1 + \frac{k_1 \tau}{m} \right)^{-m} \quad (7.1.2-10)$$

$$\text{mit} \quad \tau = \frac{V_1}{D_{(0)} \cdot (1 + \varphi)}$$

$$m \cdot \left[\left(1 - L \Delta r^* \right)^{-(m+1)} - 1 \right] = \frac{k_1 \cdot V_1}{D_{(0)} (1 + \varphi)} \quad (7.1.2-11)$$

Bei vorgegebenem φ läßt sich ein m so finden, daß die vorgegebene Schranke $L \Delta r^*$ nicht verletzt wird.

Da für m im allgemeinen nur ganzzahlige Werte in Frage kommen, muß φ bzw. $L \Delta r^*$ entsprechend variiert werden, damit diese Bedingung zusätzlich erfüllt wird.

$L \Delta r^*$ ist wegen des linearen $r(\xi, T)$ -Profils mit $L \Delta r$ durch (7.1.2-12) verbunden. Der Vorfaktor ist identisch mit dem Verhältnis von (7.1.2-9).

$$L \Delta r^* = \frac{m}{n} \cdot L \Delta r = L \Delta r \cdot \left(\frac{V_2 (\varphi+1)}{V_1 \varphi} + 1 \right)^{-1} \quad (7.1.2-12)$$

Wenn m vorliegt läßt sich über (7.1.2-9) die Gesamtanzahl n der Kessel berechnen.

7.1.3 Heterogener Kreislaufreaktor

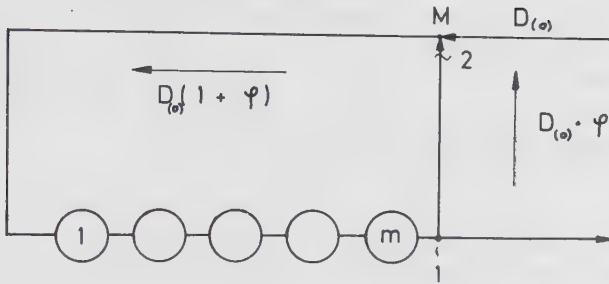


Abb. 7.2 Zellenmodell eines heterogenen Kreislaufreaktors.

Ähnlich wie im homogenen Kreislaufreaktor wird das aktive Reaktorvolumen in m kleine Rührkesselchen zerlegt gedacht und die erhaltene Rührkesselkaskade im Zweig $M \rightarrow 1$ des Kreislaufreaktors angeordnet. Auch hier sei ein lineares $r(\xi, T)$ -Profil diskretisiert in den einzelnen Kesseln - vorausgesetzt. Ebenso wie bei dem homogenen Kreislaufreaktor gelten die Überlegungen nur für eine ablaufende Reaktion.

Zwischen der Reaktionslaufzahl des 1. Kessels und dem m -ten Kessel gilt die Beziehung (7.1.2-7), die sich wegen (7.1.2-6) mit $n = m$ vereinfacht zu

$$\xi_m = \xi^{\varphi \rightarrow \infty} \cdot \left[1 + \frac{L \Delta r}{2} \right] \quad (7.1.3-1)$$

Die Anzahl der Kessel erscheint in der Formel (7.1.3-1) nicht. Die Umrechnung von ξ_m in $\xi^{\varphi \rightarrow \infty}$ ist nur dann möglich, wenn die relative Differenz der Reaktionsgeschwindigkeiten vorgegeben ist, die mit einem linearen $r(\xi, T)$ -Profil zu vereinbaren ist. Setzt man $L \Delta r$ gleich $L \tilde{\Delta} r$, dem Abbruchfehler der Taylorentwicklung (7.1.1-4) so kann durch Auflösen von (7.1.1-6) bei vorgegebenem φ und ξ_m , $L \Delta r$ gewonnen werden, dabei wird ξ_M durch ξ_m ersetzt.

7.2 Berechnung der Reaktionslaufzahlen der einzelnen Reaktionen

Im folgenden wird eine Aneinanderreihung von Berechnungsvorschriften gegeben, die - ausgehend von Analysenwerten der Gasphase und der Flüssigphase des Auswaschwassers - zu den Reaktionslaufzahlen der einzelnen Reaktionen führen.

Da es sich um einfache, aber doch verhältnismäßig umfangreiche Berechnungen handelt, wird zur Matrizenschreibweise übergegangen. Es werden mit den Abkürzungen der Tabelle 7.2, Spaltenvektoren definiert, die durch Unterstreichen gekennzeichnet sind. $\sim$ gekennzeichnete Größen stellen Diagonalmatrizen dar.

Tabelle 7.2

Bezeichnung des
Spaltenvektor

Meßwerte

GL

Gaslöslichkeit mg/ml oder in der Form,

$$\underline{GL} = \underline{a} + \frac{\underline{b}}{T}$$

die die Temperaturabhängigkeit berücksichtigt.

CF

Konzentration in der flüssigen Phase

$\frac{\text{mg}}{\text{ml}}$

M

Molekularmasse der einzelnen Komponenten

CFM

Konzentration in der flüssigen Phase

$\frac{\text{mol}}{\text{ml}}$

$\underline{m}_{Fdm}$	Masse der einzelnen Komponenten in einer Flüssigphasen-Probe, gemessen in mol (m) und gemessen in Gramm (g). Direkt bestimmt.
$\underline{m}_{Fdg}$	
$\underline{O}_1 \underline{O}_2$	Ostwaldscher Löslichkeitskoeffizient
	$\lambda = \frac{\frac{c_f}{c_g}}{c_g} = \underline{a} \cdot \log T + \underline{b}$
$\underline{CG}$	Gasphasenkonzentration $\frac{mg}{ml}$
$\underline{CGM}$	Gasphasenkonzentration $\frac{mol}{ml}$
$\underline{CFI}$	Flüssigphasenkonzentration indirekt gemessen $\frac{mg}{ml}$
$\underline{CFMI}$	Flüssigphasenkonzentration indirekt gemessen $\frac{mol}{ml}$
$\underline{m}_{FIg}$	Masse der einzelnen Komponenten in einer Flüssigphasen-Probe, gemessen in Gramm (g) und gemessen in mol (m). Indirekt bestimmt.
$\underline{m}_{FI m}$	
$\underline{m}_{Gdg}$	Masse einer fiktiven Gasprobe in g direkt gemessen.
$\underline{m}_{Gdm}$	Masse einer fiktiven Gasprobe in mol
$\underline{m}_m$	Gesamtmasse einzelner Komponenten (Ausgang)
$\underline{m}_{m(O)}$	Gesamtmasse einzelner Komponenten (Eingang)
$\underline{dm}_m$	Differenz der Einzelmassen zwischen Eingang und Ausgang (mol)
$\underline{B}$	Bewertungsfaktor der Wasserbildung

<u>x</u>	Molenbruch
<u>y</u>	bewerteter Molenbruch
<u>g</u>	Massenbruch
<u>g</u>	bewerteter Massenbruch
<u>A</u>	Koeffizientenmatrix
T*	Temperatur, der flüssigen Phase in Grad Celsius
F	Probemenge der flüssigen Phase, die in einem Zeitraum Z dem Auswäscher entnommen wurde.
D _{GPV}	Gasvolumenstrom - Gasprobenventil $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$
S _{dm} _m	Summe der Molzahl-Änderungen
S _m	Summe der Molzahlen
S _{m(0)}	Summe der Molzahlen (Eingang)
S _y	Summe der bewerteten Molenbrüche
Z	Zeitraum der Probeentnahme

7.2.1 Berechnung der Menge, der in der flüssigen Phase gelösten Komponenten - direkte Bestimmung.

Bei diesem ersten Berechnungsschritt wird Gleichgewichtseinstellung angenommen.

$$\underline{GL} \cdot \underline{I} = \underline{\widetilde{GL}} : \text{Umwandlung in eine Diagonalmatrix} \quad (7.2.1-1)$$

$$T^* \cdot \underline{\widetilde{GL}} = \underline{\widetilde{CF}} : \text{Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit} \quad (7.2.1-2)$$

$$\underline{(1/M)} \cdot \underline{I} = \underline{\widetilde{(1/M)}} : \text{Umwandlung in eine Diagonalmatrix (7.2.1-3)}$$

$$\underline{\widetilde{CF}} \cdot \underline{\widetilde{(1/M)}} = \underline{\widetilde{CFM}} : \text{Umrechnung in Konzentrationseinheiten (Flüssigphase) (7.2.1-4)}$$

$$\underline{F} \cdot \underline{1} = \underline{F} : \text{Umrechnung in einen Spaltenvektor (7.2.1-5)}$$

$$\underline{\widetilde{CFM}} \cdot \underline{F} = \underline{m_{Fdm}} : \text{Masse der gelösten einzelnen Komponenten (mol) in einer Probe (7.2.1-6)}$$

$$\underline{\widetilde{CF}} \cdot \underline{F} = \underline{m_{Fdg}} : \text{Masse der gelösten einzelnen Komponenten (mg) in einer Probe (7.2.1-7)}$$

7.2.2 Berechnung der Menge, der in der flüssigen Phase gelösten Komponenten - indirekte Bestimmung mit Hilfe des Ostwald'schen Löslichkeitskoeffizienten.

$$\underline{O} \cdot \underline{I} = \underline{\widetilde{O}} : \text{Umwandlung in eine Diagonalmatrix (7.2.2-1)}$$

$$\underline{CG} \cdot \underline{I} = \underline{\widetilde{CG}} : \text{Umwandlung in eine Diagonalmatrix (7.2.2-2)}$$

$$\underline{(1/M)} \cdot \underline{I} = \underline{\widetilde{(1/M)}} : \text{Umwandlung in eine Diagonalmatrix (7.2.2-3)}$$

$$\underline{\widetilde{CG}} \cdot \underline{\widetilde{(1/M)}} = \underline{\widetilde{CGM}} : \text{Umrechnung in Konzentrationseinheiten (Gasphase) (7.2.2-4)}$$

$\frac{\text{mol}}{\text{ml}}$

$$(\underline{O_1} \cdot \ln T^* + \underline{O_2}) \cdot \underline{\widetilde{CG}} = \underline{\widetilde{CFI}} : \text{Konzentration der gelösten Komponenten in der Flüssigphase unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit}$$

$\underline{O_1} = \underline{m} \quad \underline{O_2} = \underline{b}$

indirekt gemessen in ml/g-Lösung (7.2.2-5)

$$(\underline{O_1} \cdot \ln T^* + \underline{O_2}) \cdot \underline{\widetilde{CGM}} = \underline{\widetilde{CFIM}} : \text{analog indirekt gemessen in}$$

mol/g-Lösung (7.2.2-6)

$$\widetilde{CFI} \cdot F = \underline{m}_{FIg} : \text{Masse der gelösten einzelnen Komponenten (g) in einer Probe (7.2.2-7)}$$

$$\widetilde{CFIM} \cdot F = \underline{m}_{FIm} : \text{Masse der gelösten einzelnen Komponenten (mol) in einer Probe (7.2.2-8)}$$

7.2.3 Berechnung der in der Gasphase nach dem Auswäscher enthaltenen Mengen einzelner Komponenten.

$$\underline{CG} \cdot D_{GPV} \cdot Z = \underline{m}_{Gdg} : \text{Masse der einzelnen Komponenten (7.2.3-1)}$$

$$\widetilde{CGM} \cdot \underline{1} \cdot D_{GPV} \cdot Z = \underline{m}_{Gdm} : \text{in Gramm (g) und mol (m) die in der Gasphase enthalten sind und einer Flüssigphasenprobe zugeordnet werden können. (7.2.3-2)}$$

7.2.4 Berechnung der in der Gasphase vor dem Eingang des Kreislaufreaktors vorhandenen Mengen einzelner Komponenten.

Die Berechnung erfolgt analog 7.2.3

$$\underline{CG}_{(0)} \cdot D_{GPV} \cdot Z = \underline{m}_{Gdg(0)} \quad (7.2.4-1)$$

$$\widetilde{CGM}_{(0)} \cdot \underline{1} \cdot D_{GPV} \cdot Z = \underline{m}_{Gdm(0)} \quad (7.2.4-2)$$

7.2.5 Berechnung der Differenz der Mengen zwischen Eingang (0) und Ausgang.

$$(\underline{m}_{Fdm} + \underline{m}_{FIm} + \underline{m}_{Gdm}) = \underline{m}_m \quad (7.2.5-1)$$

$$(\underline{m}_{Fdm} + \underline{m}_{FIm} + \underline{m}_{Gdm})_{(0)} = \underline{m}_m(0) \quad (7.2.5-2)$$

$$\underline{m}_m - \underline{m}_m(0) = \underline{d} \underline{m}_m \quad (7.2.5-3)$$

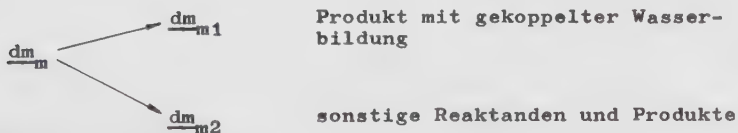
7.2.6 Berechnung des tatsächlich aus dem Kreislaufreaktor austretenden Volumenstromes vor der Kondensation des Wasserdampfes im Auswäscher und dem Auswaschvorgang löslicher Komponenten.

Um Aussagen über den Volumenstrom vor dem Auswäscher machen zu können muß das Reaktionsschema bekannt sein.

Hier gilt:

Reaktionsnummer	Reaktand	Produkt	Bewertungsfaktor ^{*)} der Wasserbildung <u>B</u>
1	CH ₃ OH	→ CH ₂ O + H ₂ O	1
2	CH ₂ O	→ CO + H ₂ O	2
3	CO	→ CO ₂	2
4	2 CH ₃ OH	→ DMÄ + H ₂ O	1
5	CH ₂ O	→ HCOOH + H ₂ O	2

Aus dem Spaltenvektor $\underline{dm}_m$ werden durch Umstellung zwei Teilvektoren erzeugt, die einmal nur Produkte enthalten, bei deren Bildung Wasser zusätzlich synthetisiert wird, zum andern alle anderen sonstigen Komponenten (Reaktanden und Produkte)



(7.2.6-1)

*) : (Bewertungsfaktor = Anzahl der Mole Wasser pro Bildung ein Mol Produkt) .

Mit Hilfe des Bewertungsvektor $\underline{B}$ läßt sich aus $\underline{dm}_{m1}$ leicht die Gesamtmenge des gebildeten Wassers berechnen.

$$\underline{B}^T \cdot \underline{dm}_{m1} = m_{H_2O,m} \quad (7.2.6-2)$$

Anschließend wird der Vektor $\underline{dm}_m$ (alt) um das Element dm_{H_2O} erweitert zu $\underline{dm}_m$ (neu)

$$m_{H_2O,(0),m} - m_{H_2O,m} = dm_{H_2O,m} \quad (7.2.6-3)$$

Da die Molzahldifferenz der einzelnen Komponenten zwischen Eingang und Ausgang im Spaltenvektor $\underline{dm}_m$ vorliegt, läßt sich mit

$$\underline{1}^T \cdot \underline{dm}_m = Sdm_m \quad (7.2.6-4)$$

die Summe der Molzahlenänderungen berechnen. Mit Hilfe des idealen Gasgesetzes läßt sich dasjenige Gasvolumen bestimmen, daß im Zeitraum Z (min) zusätzlich aus dem Kreislaufreaktor geströmt ist.

$$\Delta V = Sdm_m \cdot \frac{R \cdot T}{P} \quad (7.2.6-5)$$

$$\Delta D \equiv \Delta \dot{V} = \frac{\Delta V}{Z} \quad (7.2.6-6)$$

Unter der Voraussetzung das die Apparatur dicht ist, läßt sich aus (7.2.6-7)

$$(\underline{1}^T \cdot \underline{m} + \underline{1}^T \cdot \underline{dm}_m) \frac{R \cdot T}{P \cdot Z} = D_{(0)} \quad (7.2.6-7)$$

der Gasvolumenstrom im Eingang des Kreislaufreaktors indirekt bestimmen.

7.2.7 Berechnung der Molenbrüche der einzelnen Komponenten

$$\underline{1}^T \cdot \underline{m} = S_m \quad : \quad \text{Molsumme der Komponenten (Ausgang)} \quad (7.2.7-1)$$

$$(\underline{1}/S_m) \cdot \underline{m} = \underline{x} \quad : \quad \text{Molenbruch der Komponenten (Ausgang)} \quad (7.2.7-2)$$

$$\underline{1}^T \cdot \underline{m}_{(0)} = S_{m(0)} \quad : \quad \text{Molsumme der Komponenten (Eingang)} \quad (7.2.7-3)$$

$$(\underline{1}/S_{m(0)}) \cdot \underline{m}_{(0)} = \underline{x}_0 \quad : \quad \text{Molenbruch der Komponenten (Eingang)} \quad (7.2.7-4)$$

7.2.8 Umrechnung der Molenbrüche in Massenbrüche

$$g_i = \frac{M_i x_i}{\sum_{i=1}^N M_i x_i} \quad (7.2.8-1)$$

$$\underline{x} \cdot \underline{I} = \underline{\tilde{x}} \quad \text{Umwandlung in Diagonalmatrix} \quad (7.2.8-2)$$

$$\underline{x}_{(0)} \cdot \underline{I} = \underline{\tilde{x}}_{(0)} \quad \text{Umwandlung in Diagonalmatrix} \quad (7.2.8-3)$$

$$\underline{x} \underline{M} = \underline{y} \quad (7.2.8-4)$$

$$\underline{x} \underline{M} = \underline{y}_{(0)} \quad (7.2.8-5)$$

$$\underline{1}^T \cdot \underline{y} = S_y \quad (7.2.8-6)$$

$$\underline{1}^T \cdot \underline{y}_{(0)} = S_{y(0)} \quad (7.2.8-7)$$

$$(\underline{1}/S_y) \cdot \underline{y} = \underline{g} \quad \text{Massenbruch (Ausgang)} \quad (7.2.8-8)$$

$$(\underline{1}/S_{y(0)}) \cdot \underline{y}_{(0)} = \underline{g}_{(0)} \quad \text{Massenbruch (Eingang)} \quad (7.2.8-9)$$

7.2.9 Berechnung der Reaktionslaufzahlen

$$g_i = g_i(0) + \sum_{j=1}^K v_{ij} M_i \xi_j'' \quad : \text{ Massenbruch} \quad (7.2.9-1)$$

$$dg_i = g_i - g_i(0) = \sum_{j=1}^K v_{ij} M_i \xi_j'' = M_i \sum_{j=1}^K v_{ij} \xi_j'' \quad (7.2.9-2)$$

$$\hat{g}_i = \frac{dg_i}{M_i} = \sum_{j=1}^K v_{ij} \xi_j'' \quad : \text{ bewertete Massenbruch-} \\ \text{differenz} \quad (7.2.9-3)$$

In Matrixschreibweise:

$$\underline{\hat{g}} = \underline{A} \cdot \underline{\xi}'' \quad (7.2.9-4)$$

$$\underline{A}^{-1} \underline{\hat{g}} = \underline{\xi}'' \quad (7.2.9-5)$$

wobei

$$\rho \cdot \underline{\xi}'' = \underline{\xi} \quad \text{ist.} \quad (7.2.9-6)$$

Die Matrix $\underline{A}$ ist aufgrund der Stöchiometrie häufig nicht quadratisch und hat deshalb keine direkt berechenbare Inverse $\underline{A}^{-1}$. Durch Ersatz von $\underline{A}^{-1}$ durch $\underline{J}$, der Halbinversen von $\underline{A}$, kann die Gleichung (7.2.9-5) gelöst werden.

In den späteren Abschnitten wird ein $\xi' = \frac{\xi}{\sum_{i=1}^N c_i(0)}$

benötigt. ξ'' und ξ' sind über (7.2.9-7) miteinander verknüpft

$$\xi'' = \left(\sum_{i=1}^N \frac{1}{M_i} \cdot \frac{\rho_i}{\rho_{\text{Ges.}}} \right) \cdot \xi' = \left(\sum_{i=1}^N \frac{\rho_{i,\text{relativ}}}{M_i} \right) \cdot \xi' \quad (7.2.9-7)$$

Die Gesamtdichte $\rho_{\text{Ges.}}$ und die Partialdichte lassen sich aus der Beziehung (7.2.9-8) berechnen

$$\rho_i = \frac{M_i \cdot P}{R_g \cdot T}$$

$$\rho_{\text{Ges.}} = \frac{\bar{M}}{V_{\text{mol}}} = \frac{\bar{M} \cdot P}{1 \cdot R_g \cdot T} = \frac{P \left(\sum_{i=1}^N x_i M_i \right)}{R_g \cdot T} = \frac{P}{R_g \cdot T} \underline{x}^T \cdot \underline{M} \quad (7.2.9-8)$$

7.3 Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeiten aus einer Massenbilanz eines stationär betriebenen Kreislaufreaktors.

In Abschnitt 7.1 wurde mit den Gleichungen (7.1.1-12) und (7.1.2-7) gezeigt, wie man das nicht Vorliegen von dem idealen Kreislaufverhältnis $\varphi \rightarrow \infty$ mit verhältnismäßig einfachen Mitteln kompensieren kann. Da es einfacher ist, Reaktionslaufzahlen mit einem Rührkesselmodell zu verarbeiten, so soll hier für die Auswertung ein idealer Rührkessel zugrunde gelegt werden. Bei der anschließenden Regressionsrechnung mit der Parameterbestimmung der mathematischen Modelle werden dann die nach (7.1.2-8) und (7.1.3-7) korrigierten Reaktionslaufzahlen verwandt.

Ausgangspunkt für die folgenden Betrachtungen bildet die Massenbilanz für eine Komponente i - gemessen in Molenströmen $\dot{n}_i$ -

$$K \frac{dx_i}{dt} = \dot{n}_{i(0)} - \dot{n}_i + v_i \cdot r(\xi, T) \quad (7.3-1)$$

wobei

$$K = \frac{\text{Gesamtfassungsvermögen des Kreislaufreaktors [mol]}}{R_g \cdot T} = \frac{V_G (P_{\text{Luft}} + P_{\text{Überdruck}})}{R_g \cdot T}$$

(7.3-1) läßt sich ganz in Molenbrüchen umschreiben

$$K \frac{dx_i}{dt} = \dot{n}_{(0)} x_{i(0)} - \dot{n} \cdot x_i + v_i \cdot r(\xi, T) \quad (7.3-2)$$

Molstrom $\dot{n}$ und Volumenstrom D sind über (7.3-3) miteinander verknüpft.

$$D \equiv \dot{V} = \dot{n} \frac{R_g T}{P_{\text{Luft}}} \quad (7.3-3)$$

Für mehrere nichtvolumenbeständige Reaktionen (als allgemeingültigster Fall) hängt der Molenbruch einer Komponente im Ausgang des Reaktors von dem des Eingangs über die Gleichung (7.3-4) zusammen.

$$x_i = \frac{x_i(0) + \sum_{j=1}^K v_{ij} \xi_j'}{1 + \sum_{j=1}^K \bar{v}_j \xi_j'} \quad (7.3-4)$$

wobei

$$\xi_j' = \frac{\xi_j}{c_0} \quad (7.3-5)$$

$$c_0 = \sum_{i=1}^N c_i(0) \quad (7.3-6) \quad \bar{v}_j = \sum_{i=1}^N v_{ij} \quad (7.3-7) \text{ ist.}$$

Zusammen mit (7.3-2) gilt also - für mehrere Reaktionen erweitert - :

$$\begin{aligned} K \cdot \left\{ \frac{\sum_{j=1}^K v_{ij} \cdot \frac{d\xi_j'}{dt}}{1 + \sum_{j=1}^K \bar{v}_j \xi_j'} - \frac{x_i(0) \sum_{j=1}^K v_{ij} \cdot \xi_j'}{(1 + \sum_{j=1}^K \bar{v}_j \xi_j')^2} \cdot \sum_{j=1}^K \bar{v}_j \cdot \frac{d\xi_j'}{dt} \right\} = \\ \frac{n_i(0) \cdot x_i(0) - n \cdot x_i(0)}{1 + \sum_{j=1}^K \bar{v}_j \xi_j'} + \frac{n_i(0) \cdot x_i(0) \cdot \sum_{j=1}^K \bar{v}_j \cdot \xi_j' - n \cdot \sum_{j=1}^K v_{ij} \cdot \xi_j'}{1 + \sum_{j=1}^K \bar{v}_j \cdot \xi_j'} + \\ + \sum_{j=1}^K v_{ij} \cdot r_j(\underline{x}, T) \quad (7.3-8) \end{aligned}$$

Im stationären Fall vereinfacht sich (7.3-8) zu

$$\sum_{j=1}^K v_{ij} r_j(\underline{\xi}, T) = - \left[\frac{\dot{n}(0) - \dot{n} + \dot{n}(0) \sum_{j=1}^K \bar{v}_j \xi'_j}{1 + \sum_{j=1}^K \bar{v}_j \xi'_j} x_i(0) - \frac{\dot{n} \sum_{j=1}^K v_{ij} \xi'_j}{1 + \sum_{j=1}^K \bar{v}_j \xi'_j} \right] \quad (7.3-9)$$

Eine Umschreibung in Matrixenschreibweise führt zu

$$\begin{aligned} \underline{1}^T \cdot \underline{A} &= \underline{\bar{v}}^T \\ \underline{\bar{v}}^T \cdot \underline{\xi}' &= \sum_{j=1}^K \bar{v}_j \xi'_j \\ \underline{A} \cdot \underline{\xi}' &= \sum_{j=1}^K v_{ij} \xi'_j \end{aligned} \quad (7.3-10)$$

$$\sum_{j=1}^K v_{ij} r_j(\underline{\xi}, T) = - \left[\frac{\dot{n}(0) - \dot{n} + \dot{n}(0) \cdot \underline{1}^T \cdot \underline{A} \cdot \underline{\xi}'}{1 + \underline{1}^T \cdot \underline{A} \cdot \underline{\xi}'} \cdot \underline{x}(0) - \frac{\dot{n} \cdot \underline{A} \cdot \underline{\xi}'}{1 + \underline{1}^T \cdot \underline{A} \cdot \underline{\xi}'} \right]$$

oder

$$\underline{A}_S \underline{r}(\underline{\xi}, T) = - \left[\frac{\dot{n}(0) - \dot{n} + \dot{n}(0) \cdot \underline{1}^T \cdot \underline{A} \cdot \underline{\xi}'}{1 + \underline{1}^T \cdot \underline{A} \cdot \underline{\xi}'} \cdot \underline{x}(0)_S - \frac{\dot{n} \cdot \underline{A} \cdot \underline{\xi}'}{1 + \underline{1}^T \cdot \underline{A} \cdot \underline{\xi}'} \right] \quad (7.3-11)$$

Durch Multiplikation mit der Kehrmatrix $\underline{A}_S^{-1}$ und Berücksichtigung von (7.2.9-5) und (7.3-3) erhält man so

$$\underline{r}(\underline{\xi}, T) = - \frac{(P_{\text{Luft}} + P_{\text{Überdruck}})}{R_g \cdot T} \cdot \underline{A}_S^{-1} \cdot \left[\frac{D(0) - D + D(0) \cdot \underline{1}^T \cdot \underline{A} \cdot \underline{\xi}'}{1 + \underline{1}^T \cdot \underline{A} \cdot \underline{\xi}'} \cdot \underline{x}(0) - \frac{D \cdot \underline{A} \cdot \underline{\xi}'}{1 + \underline{1}^T \cdot \underline{A} \cdot \underline{\xi}'} \right] \quad (7.3-12)$$

7.4 Bestimmung der Zeitverschiebung aus zeitlichen Temperatur- und Konzentrationsverläufen

Wie schon im Abschnitt 5.2.4 erwähnt, gelang es nicht den Kreislaufreaktor im oberen Temperaturniveau (350°C) isotherm zu betreiben. Aufgrund der einsetzenden Verbrennungsreaktion von CO zu CO_2 steigt die Temperatur stetig an (maximal $0,25^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Zusätzlich traten Temperaturspitzen von 10°C auf, die einmal von der unzureichenden Dämpfung der pulsierend fördernden Kolbenpumpe zum anderen durch die nicht optimale Anfahrstrategie des Reaktorofens verstärkt wurde.

Da diese Änderungen verhältnismäßig langsam ablaufen, wurde von der Existenz eines quasistationären Zustandes ausgegangen, d.h. die bekannte Auswerteformel (7.3-12), die ja für den stationären Zustand abgeleitet wurde, darf verwendet werden. Dieser quasistationäre Zustand darf dann vorausgesetzt werden, wenn die sonstigen Versuchsfehler das Endergebnis mehr verfälschen als eine geringfügige Abweichung vom tatsächlich stationären Zustand.

Als Konsequenz der Nichtstationarität folgt aber dann die Notwendigkeit Flüssigphasenproben, Gasphasenproben und Reaktortemperatur zeitlich einander zuzuordnen.

Es wurde deshalb ein Rechenprogramm "Zeit" entwickelt (vgl. Abschnitt 8.4.1), das die beiden zeitlichen Verläufe von Temperatur und CH_2O -Konzentration miteinander korreliert, sodaß die Zeitschiebung zwischen den zeitlichen Verläufen erkannt werden kann. Hierbei wird vorausgesetzt, daß der eigentliche Reaktor polytrop betrieben wird.

Da sich in einem Rührkessel sprungförmige Störungen $x(\tau)$ der Eingangsgrößen entsprechend der Funktion $F(t)$

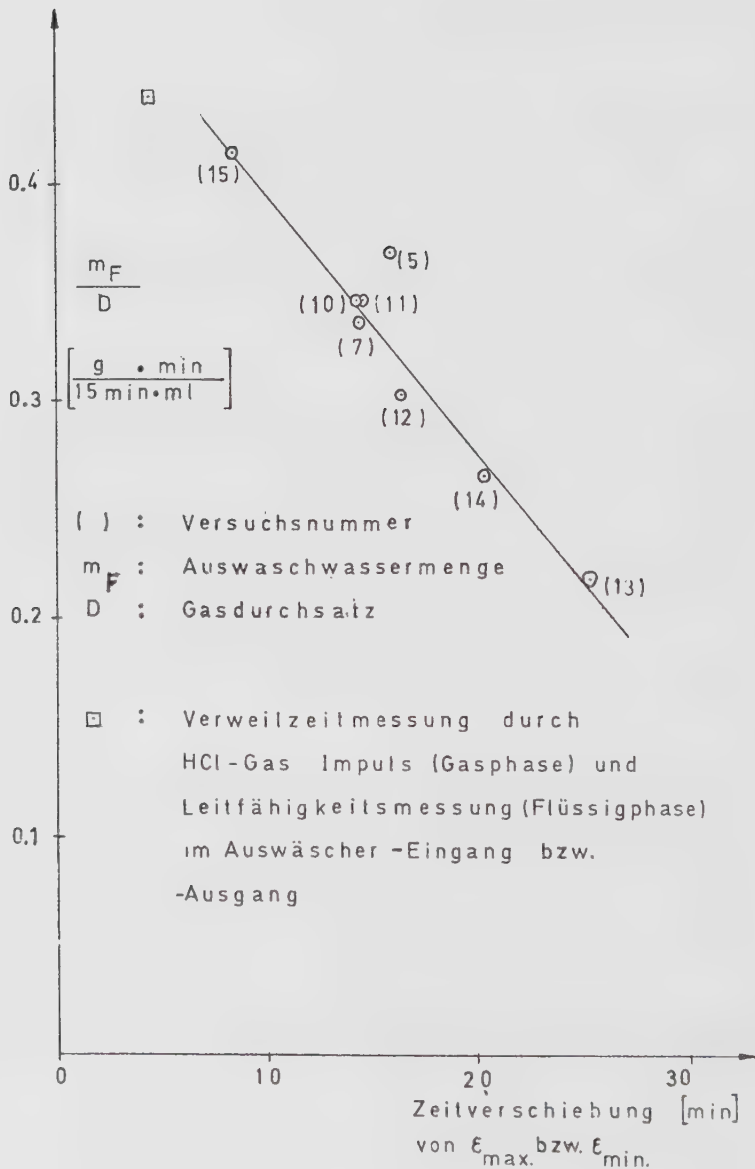


Abb. 7.3 Verhältnis Wassermenge zu Gasdurchsatz als Funktion der Zeitverschiebung $\epsilon_{\max.}$ bzw. $\epsilon_{\min.}$

$$x(\tau) = x(\tau_0) \cdot F(t) = x(\tau_0) \cdot (1 - e^{-k \cdot t})$$

auswirken, kann man den Rührkessel und damit auch einen Kreislaufreaktor als ein System mit Gedächtnis auffassen. In diesem System bleiben impulsförmige Störungen im Eingang in ihren Auswirkungen nicht auf den Zeitpunkt (τ_0) ihres Auftretens beschränkt, sondern lassen sich in ihren Effekten zu einem späteren Zeitpunkt ($t + \tau_0$) erkennen. Um die in einem Kreislaufreaktor gespeicherte Vorgeschichte des Systems mitberücksichtigen zu können, wird bei dem angewandten Korrelationsverfahren, die Abweichungen des Meßwertes von einem Regressionspolynom 2. Grades als zu korrelierende Größe betrachtet.

In dem Rechenprogramm "Zeit" werden die Meßwerte Temperatur und CH_2O -Konzentration bezüglich ihrer Regressionskurve bewertet und zeitlich verschobene Meßwertdifferenzen einmal einer Multiplikation zum anderen einer Addition unterworfen. Der Zeitverschiebungsfaktor ϵ läuft von 2 min bis 30 min. Man erhält bei den Produkten bzw.

Summen Maxima bzw. Minima als Funktion der Zeitverschiebung.

Trägt man die Verhältnisse Waschwassermenge (pro 15 min) zu Gasdurchsatz gegen die Größe der Zeitschiebung ϵ_{Max} bzw. ϵ_{Min} auf, so resultiert ein linearer Zusammenhang (vgl. Abb. 7.3).

In Versuchen zur Verweilzeitmessung von Gasphase und Flüssigphase war die Gasphase mit HCl -Gasimpulsen markiert worden. Trägt man den Zeitpunkt des Maximums in der Leitfähigkeit im Auswaschwasser (Auswäscher-Ausgang) in die Abb. 7.3 ein, so zeigt sich, daß beide Methoden vergleichbar sein sollten.

Diese Gasphasenmarkierungsversuche sind relativ einfach durchzuführen, sodaß sich dieses Verfahren empfiehlt um den Zusammenhang zwischen Waschwassermenge/Gasdurchsatz und Zeitverschiebung zu finden. Die Verweilzeitmessungen sind unnötig, wenn der Kreislaufreaktor stationär betrieben wird und genügend lange gewartet wird bevor die erste Flüssigphasenprobe zur Analyse genommen wird.

7.5 Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit aus Versuchsergebnissen

Nachdem mit dem Programm "Zeit" die Zeitverschiebung zwischen den zeitlichen Temperatur- und Formaldehydverläufen ermittelt worden ist, können die zu jeder Flüssigphasenprobe gehörigen Gasphasenkonzentrationen durch lineare Interpolation der Gasanalysen, die mittlere Reaktorofentemperatur aus dem Regressionspolynom 2. Grades berechnet werden (vgl. Abb. 7.4).

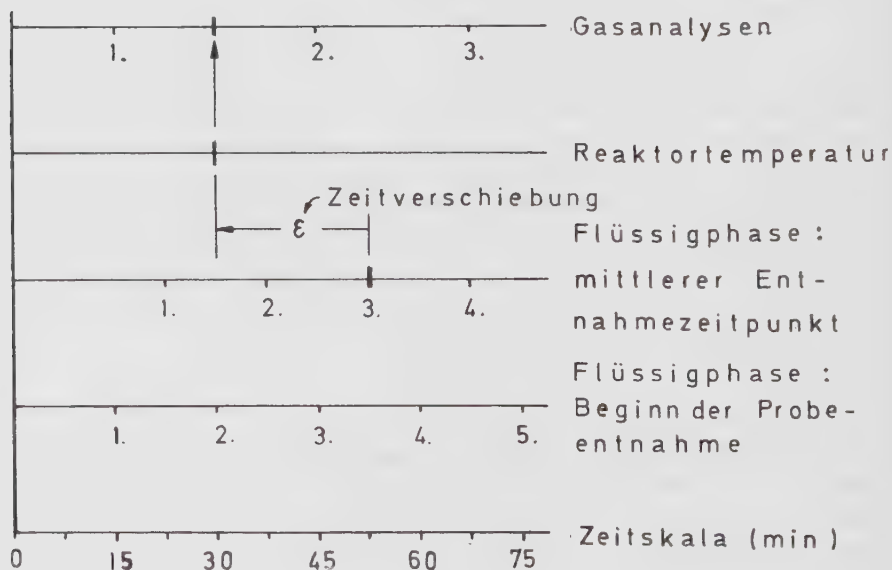


Abb. 7.4 Zuordnung von Gasphasenanalysen, Flüssigphasenanalysen und Reaktortemperatur. Dargestellt an der Flüssigphasenprobe 3.

Die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit erfolgt mit dem Programm Loop [7.2] und berücksichtigt alle Erkenntnisse der einzelnen mathematischen Modelle, die für die Beschreibung der Methanoldosierung entwickelt wurden (vgl. Abschnitt 8.1.4 und die Formeln des Kapitels 7.2).

Die Methanol-Eingangskonzentration wurde in den Versuchen sowohl durch Auswaschen und anschließende GC-Analyse, als auch interferometrisch bestimmt. Bei den Massenbilanzen einzelner Versuchsproben zeigte es sich, daß die über den Auswaschvorgang bestimmte Methanol-Eingangskonzentration die Massenbilanz (C-Bilanz) besser erfüllt als diejenige, die auf interferometrische Messungen beruhte.

Für die Parameterbestimmungen wurden diejenigen Versuchspunkte ausgewählt deren Massenbilanz zu 96 bis 104 % erfüllt war. Die Versuchsvariablen Sauerstoff-, Methanolkonzentration und die Temperatur wurden in 9 Versuchen entsprechend einem 2^3 -Faktor Versuchsplan mit Zentralpunkt variiert. Die Struktur des Programms Loop kann aus dem Programmschema 8.4.2 ersehen werden. Die Versuchsdaten und die Rechenergebnisse der verwendeten Versuchspunkte sind im Institut für Technische Chemie I, Erlangen, deponiert. Ein typisches Versuchsprotokoll findet sich im Anhang M A2.

Versuchsbedingungen:

Gasdurchsatz (Eingang)	:	200	ml/min	
Katalysatormasse	:	1	g	
Eingangskonzentrationsniveaus				
Methanol	:	0.002466	;	0.0008012 mmol/ml
Sauerstoff	:	0.00751	;	0.001981 mmol/ml
Reaktortemperatur	:	250	;	350 °C
Korndurchmesser	:	0.8 - 1.0		mm
Kreislaufverhältnis	:	47		

7.6 Modelle und Parameterwerte

Die Differenz der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit und der nach der Modellgleichung berechneten Reaktionsgeschwindigkeit wird quadriert, aufsummiert und ergibt so die Zielfunktion

$$Z = \sum_{i=1}^N (r_{\text{exp.,i}} - r_{\text{Modell,i,ber.}})^2 \quad (7.6-1)$$

Die im Modellansatz verwendeten ξ und T-Werte sind die gleichen, die zur Berechnung von $r_{\text{exp.,i}}$ verwandt wurden. Die Zielfunktion wird mit dem Optimierverfahren Simplex [7.3] in der Art gelöst, daß bei der Minimierung die gesuchten Parameterwerte als Lösung anfallen.

Fünf Modellgleichungen wurden aus der Literatur ausgewählt und ergänzt, sodaß der Einfluß des Sauerstoffpartialdruckes erkannt werden konnte. In allen Optimierrechnungen wurden die Rechnungen nach 100 Suchschritten abgebrochen. Die gefundenen Parameterwerte finden sich in der Tabelle 7.2 .

Eine statistische Analyse der gewonnenen Parameterwerte wurde wegen der geringen Anzahl von Versuchspunkten nicht vorgenommen. Die in der Literatur gefundenen Parameterwerte für Eisenmolybdänkontakte sind in der Tabelle 7.3 zusammengefaßt.

Verwendete Modelle: (vgl. Schema 1, Seite 129)

$$P_{\text{CH}_3\text{OH}} = y_1$$

$$P_{\text{O}_2} = y_2$$

$$P_{\text{CH}_2\text{O}} = y_3$$

$$P_{\text{CO}} = y_4$$

1. Modell

Hauptreaktion (Schema 1, S.)

$$r_1 = k_{01} \cdot \exp. (-E_1/R_g \cdot T) \cdot \frac{y_1^{a_4}}{1 + a_1 \cdot y_1^{a_2} / y_2^{a_3}}$$

Nebenreaktion

$$r_2 = k_{02} \cdot \exp. (-E_2/R_g \cdot T) \cdot y_2^{a_5} \cdot y_3^{a_6}$$

2. Modell

Hauptreaktion

$$r_1 = k_{01} \cdot \exp. (-E_1/R_g \cdot T) \cdot \frac{y_1^{0.5} \cdot y_2^{a_7}}{(1 + 0.5 \cdot (y_1/y_2)^{0.5})}$$

Nebenreaktion

analog Modell 1

3. Modell

Hauptreaktion

$$r_1 = k_{01} \cdot \exp. (-E_1/R_g \cdot T) \cdot \frac{y_1^{0.75}}{(1 + (y_1/P)^{0.5})^{0.5}}$$

Nebenreaktion

analog Modell 1

4. Modell

Hauptreaktion

Erweiterung von Modell 3

$$r_1 = k_{O1} \cdot \exp. (-E_1/R_g \cdot T) \cdot \frac{y_1^{0.75} \cdot y_{O2}^{a_7}}{(1 + (y_1/P)^{0.5})^{0.5}}$$

Nebenreaktion

analog Modell 1

Ergebnis:

Die großen Differenzen von den gefundenen k_o und E-Werten zu den entsprechenden Werten anderer Arbeiten beruhen zum Teil auf der starken statistischen Korrelation von k_o und E-Werten. Die Differenz gegenüber der Arbeit Haupt [7.4], die mit dem gleichen Katalysator durchgeführt wurde, läßt sich zum Teil auf die Porendiffusion zum Teil auf den Einfluß des Sauerstoffpartialdrucks zurückführen. Wie Haupt [7.4] gezeigt hat, findet die Reaktion bei der Temperatur von 300°C im Bereich der Porendiffusion statt, wenn der Pelletdurchmesser $d_p = 3$ mm beträgt. In den Arbeiten [7.4] und [7.5] wird der Einfluß des Sauerstoffpartialdrucks nicht berücksichtigt.

Tabelle 7.2

Modell	k_{O1}	E_1	k_{O2}	E_2	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_7
1	$2,418 \cdot 10^7$	19 116	$3,727 \cdot 10^4$	$20\ 007$	0.420	0.628	0.509	0.478	0.758	0.732	0.478
2	$1,797 \cdot 10^7$	18 957	$4,035 \cdot 10^4$	19 960					0.790	0.684	
3	$1,762 \cdot 10^7$	20 156	$4,171 \cdot 10^4$	$20\ 437$					0.747	0.753	
4	$2,692 \cdot 10^7$	22 116	$5,530 \cdot 10^4$	$17\ 547$					0.849	0.326	0.328

Tabelle 7.3

Modell	Literatur	k_{O1}	x_1	E_1	k_{O2}	E_2	x_2	Reaktor- typ	k_1 Temperatur	k_2 300°C
3	[7.4]	219.9	0.75	16352	0.60118	13717	1.0	Integral	$2.647 \cdot 10^{-10}$	$6.03 \cdot 10^{-11}$
3	[7.5]	A: 846.49 B: 824.52	0.75	18565	0.2933	13700	1.0	Integral	$2.484 \cdot 10^{-11}$	$3.02 \cdot 10^{-11}$
3	vorl. Diss.	$1.762 \cdot 10^7$	0.75	18827	0.3362	14022	1.0		$1.558 \cdot 10^{-11}$	$2.02 \cdot 10^{-11}$
4	"	$2.692 \cdot 10^7$	0.75	20156	$4.171 \cdot 10^4$	20156	1.5	Kreisl.	$3.579 \cdot 10^{-8}$	$8.47 \cdot 10^{-11}$
2	[7.6] mit $a_7=0$	$1.195 \cdot 10^6$	1.077	22116	$5.530 \cdot 10^4$	17547	1.178	"	$2.038 \cdot 10^{-9}$	$8.95 \cdot 10^{-9}$
			0.5	13000	$4.399 \cdot 10^7$	15000	0.5	"	$3.994 \cdot 10^{-4}$	$5.12 \cdot 10^{-4}$

Dimension von k_{O1}, k_{O2} : $\frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{bar} \cdot \text{gKat.}}$

$x = x_1$ bzw. x_2 Dimension E: cal

Literatur zum Kapitel 7

- 7.1 Ernst, J. "Zeit"-Fortran IV-Programm-Programm-bibliothek des Institutes für Technische Chemie I, Erlangen-Nürnberg
- 7.2 Ernst, J. "Loop"-Fortran IV-Programm-Programm-bibliothek des Institutes für Technische Chemie I, Erlangen-Nürnberg
- 7.3 Hoffmann, U. "Simplex"-Fortran IV-Programm-Programm-bibliothek des Institutes für Technische Chemie I, Erlangen-Nürnberg
- 7.4 Haupt, G., Diplomarbeit "Erweiterung des Reaktionsmodells für die Methanoloxidation nach dem Luftüberschußverfahren", ITCI, Erlangen-Nürnberg (1973)
- 7.5 Emig, G., Hofmann, H., Chemical Reaction Engineering Proceedings of the 5.th European / 2.nd International Symposium on Chemical Reaction Engineering, Amsterdam 1972, B 5 - 23
- 7.6 Jiru, P., Tichy, J., Wichterlova, B. Collection Czech.Chem.Comm. 31 (1966), 674
- 7.7 Dente, M., Poppi, R., Pasquon, I.; La Chimica e L'Industria, 46 (1964), 1326
- 7.8 Dente, M., Capelli, A., Collina, A. Ing.Chim.Ital. 3 (1967), 137

8. Anhang

8.1 Konstruktiver Anhang (KA)

8.1.1 - Kapillarströmungsmesser (KSM) - KA1

Konstruktive Einzelheiten der selbst entwickelten, platzsparenden Kapillarströmungsmesser sind den beiden Übersichtszeichnungen (Abb. 8.1, Abb. 8.2) zu entnehmen. Die Grundplatte (Basis) dient als Verteiler für die Anschlüsse von Seifenblasenströmungsmesser, Gasreinigung, Überdruckventil, Manometer, Gaseintritt und Gasaustritt. Die ursprünglich verwendeten glatten Metall-PVC-Klebeflächen führten zu Undichtigkeiten und haben sich nicht bewährt; sie wurden deshalb durch ein aufgeschnittenes Gewinde aufgerauht und erneut eingeklebt.

Um über die Anzeigeempfindlichkeit und allgemeine Einsetzbarkeit in kinetischen Untersuchungen Aussagen machen zu können, wurde die Anzeigeempfindlichkeit der Schrägrohrmanometer näher untersucht. Die Abbildung (Abb. 8.3) zeigt einen linearen Zusammenhang (8.1.1-1) zwischen dem Gasdurchsatz D und der Länge der Flüssigkeitssäule im Schrägrohrmanometer

$$D_{(L)} = m \cdot L + D_{L=0} \quad (8.1.1-1)$$

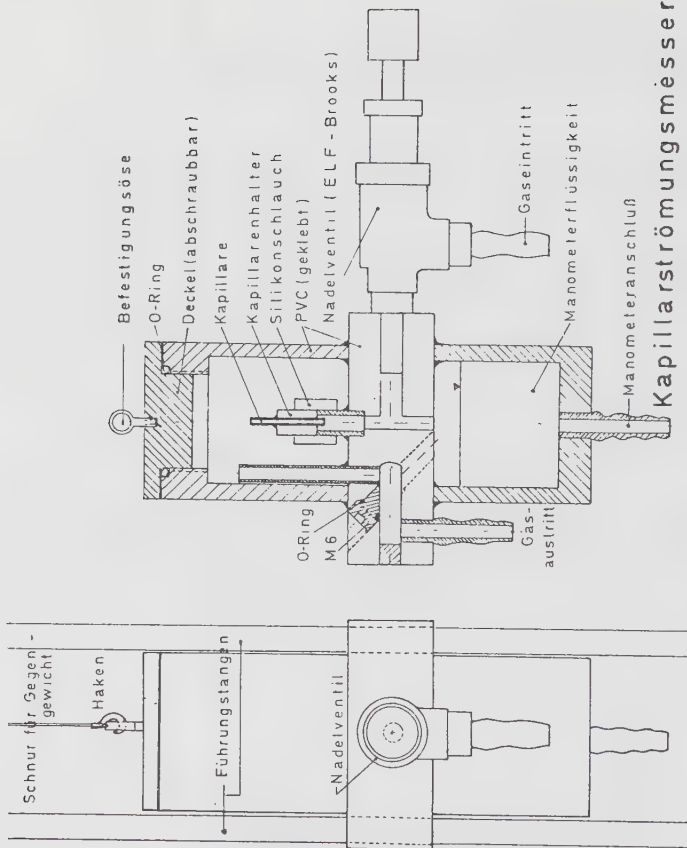
L : = Länge der Flüssigkeitssäule im Schrägrohrmanometer [cm]

$m = m(h)$: = Anzeigeempfindlichkeit $\left[\frac{\text{ml}}{\text{min} \cdot \text{cm}} \right]$

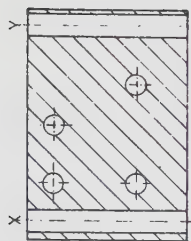
$D_{L=0} = D_{L=0}(h)$: = Gasdurchsatz $\left[\frac{\text{ml}}{\text{min}} \right]$ bei der Flüssigkeitssäule $L \approx 0$

h : = Abstand der Grundplatte (Basis) - Grundplatte (KSM). [mm]

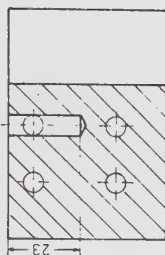
In beiden Fällen: Oberkante



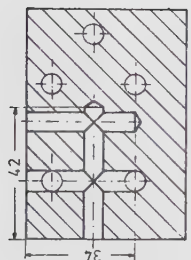
Kapillarströmungsmesser (KSM)



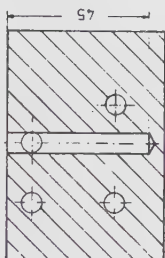
Schnitt E-F



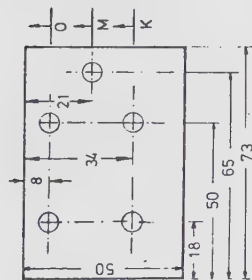
Schnitt G-H



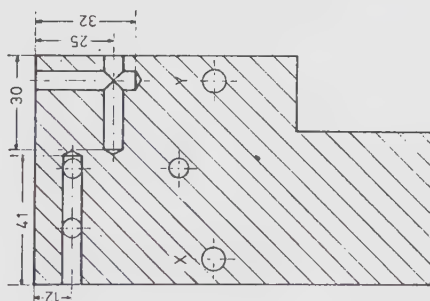
Schnitt A-B



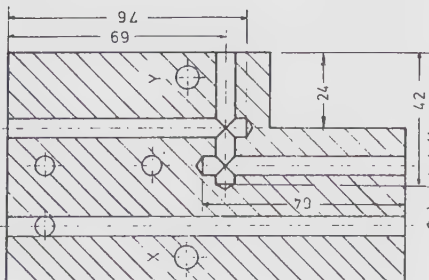
Schnitt C-D



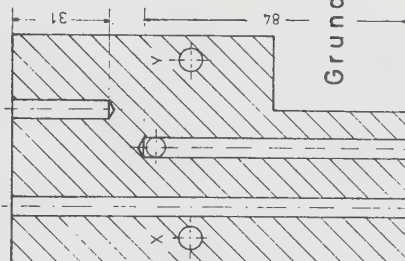
Schnitt I-K



Schnitt L-M



Schnitt N-O



Grundplatte für KSM

Abb. 8.2

Bohrungen $X, Y = 7\text{mm } \phi$
alle anderen Bohrungen:
 $= 6\text{mm } \phi$

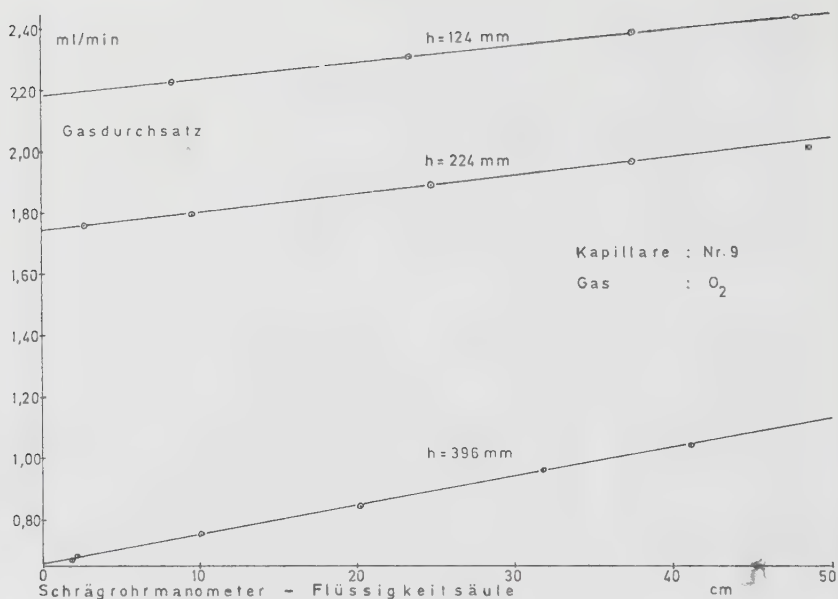


Abb. 8.3 Durchsatz = f (Abstand h , Flüssigkeitssäule Schräghrohrmanometer)

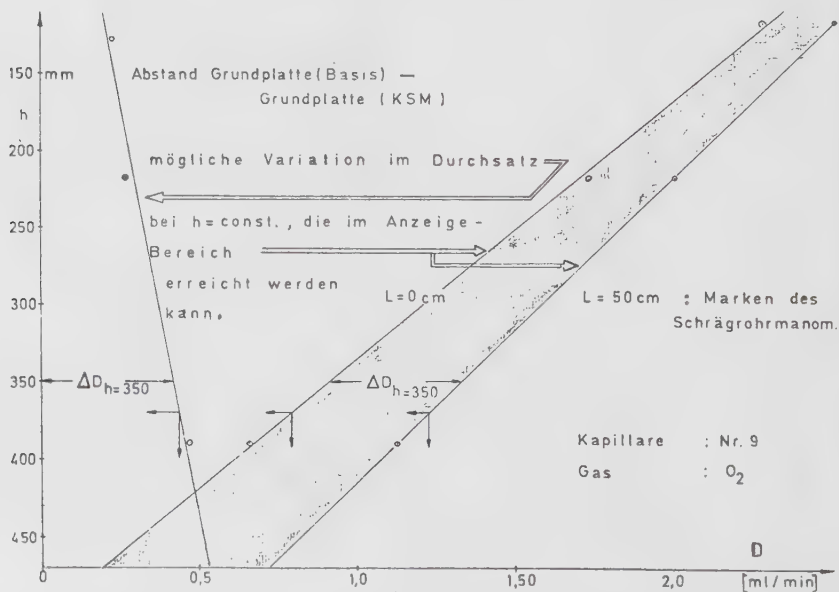


Abb. 8.4 Anzeigebereich eines Kapillarströmungsmessers

Wird die Differenz der Gasdurchsätze der Marken $L = 0$ cm und $L = 50$ cm entnommen und aufgetragen so ergibt sich für ΔD (8.1.1-2) und $D_{L=0}$ ein linearer Zusammenhang

$$\Delta D = D_{L=50} - D_{L=0} \quad (8.1.1-2)$$

$$h = n \cdot \Delta D + 0 \quad (8.1.1-3)$$

$$h = p \cdot D_{L=0} + q \quad (8.1.1-4)$$

Mit den vorgegebenen Werten aus der Abbildung (Abb. 8.4) erhält man die Zahlenwertgleichungen (8.1.1-3, 8.1.1-4)

$$h = 1071,4 \cdot \Delta D - 101,8 \quad (8.1.1-5)$$

$$h = -167,8 \cdot D_{L=0} + 502,9 \quad (8.1.1-6)$$

Für die Versuchsdurchführung und Auswertung benötigt man zwei Angaben:

1. relative Anzeigeempfindlichkeit

$$\alpha = \frac{\Delta D \cdot 100}{D_{L=0} \cdot L} \quad \left[\frac{1}{\text{cm}} \right] \quad (8.1.1-7)$$

2. absolute Anzeigeempfindlichkeit

$$m = \frac{\Delta D}{L} \quad \left[\frac{\text{ml}}{\text{min} \cdot \text{cm}} \right] \quad (8.1.1-8)$$

Löst man (8.1.1-5) und (8.1.1-6) nach ΔD bzw. $D_{L=0}$ auf und führt diese Größen in (8.1.1-7) ein, so läßt sich die relative Anzeigeempfindlichkeit α als Funktion von $D_{L=0}$ bzw. h ausdrücken (8.1.1-9) bzw. (8.1.1-10).

$$\alpha = \alpha_{11}(D_{L=0}) = \frac{(604,9 - 167,8 \cdot D_{L=0}) \cdot 100}{1071,4 \cdot 50 \cdot D_{L=0}} \quad (8.1.1-9)$$

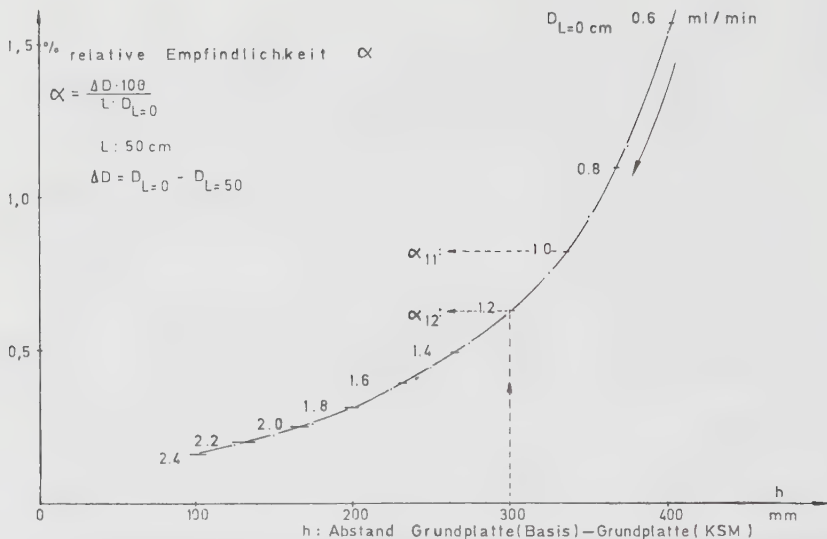


Abb. 8.5 Relative Anzeigeempfindlichkeit = f (Durchsatz, Abstand h)

$$\alpha = \alpha_{12} (h) = \frac{(h+101,8) \cdot 100 \cdot (-167,8)}{1071,4 \cdot 50 \cdot (h - 502,9)} \quad (8.1.1-10)$$

Beide Gleichungen sind in der Abbildung (Abb. 8.5) dargestellt. Geht man von einer leicht bemerkbaren Veränderung von 1 cm in der Schrägrohrmanometer-Anzeige aus, so ist die relative Veränderung im Gasdurchsatz sofort ablesbar.

Führt man in die Gleichung (8.1.1-1) $D_{L=0}$ aus der Gleichung (8.1.1-4) ein, so erhält man

$$D_L = m \cdot L + \frac{h-g}{p} = m \cdot L + \frac{1}{p} \cdot h - \frac{g}{p} \quad (8.1.1-11)$$

Mit der Umbenennung der Variablen und Parameter nach

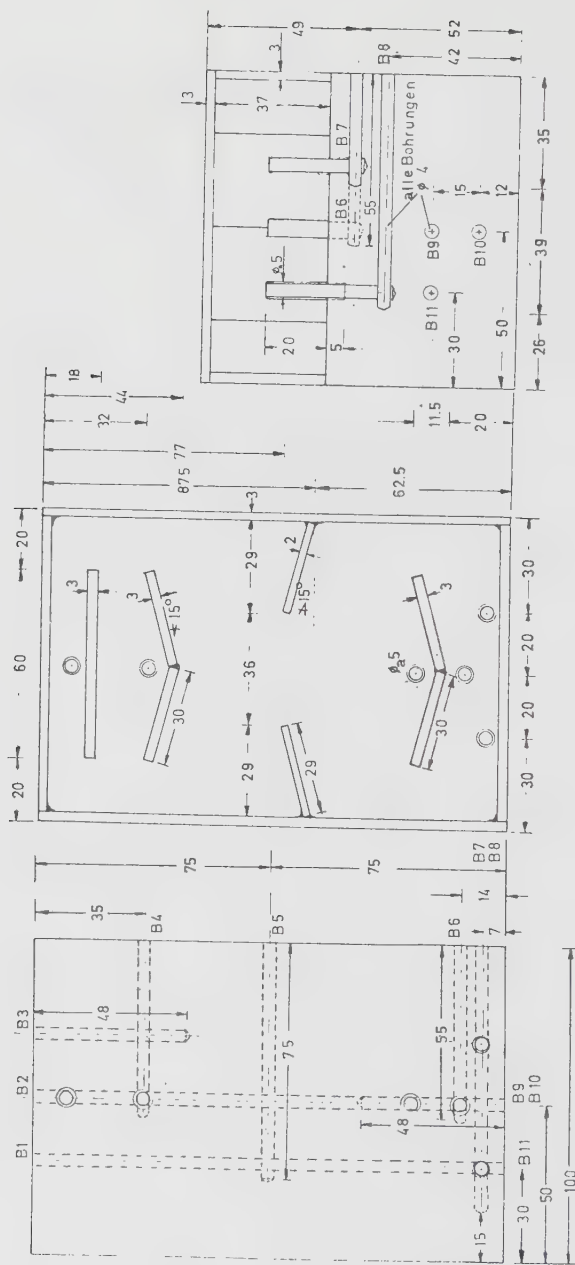
$$\begin{array}{lll} a_1 : = m & x_1 = L & y = D_L \\ a_2 : = \frac{1}{p} & x_2 = h & \\ a_3 : = q/p & x_3 = 1 & \end{array}$$

erhält die Gleichung (8.1.1-11) die Form (8.1.1-13)

$$y = a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 \quad (8.1.1-12)$$

$$\underline{y} = \underline{x}^T \underline{a}$$

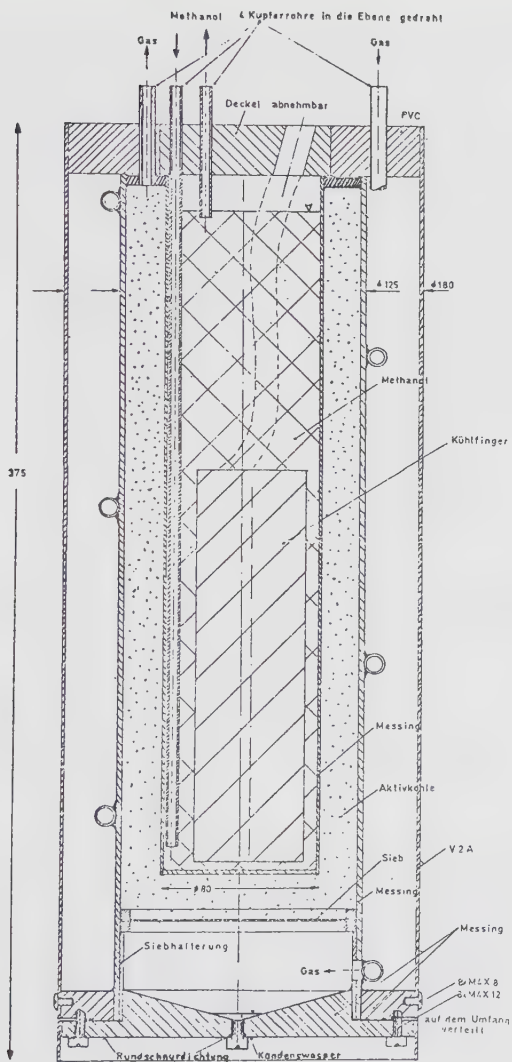
die mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate eine Ermittlung der Parameter a_i beim Vorliegen von Meßwerttripeln (D_L, L, h) gestattet.



Mischkammer

KA 2

B1, B11 : 27 mm über Basisfläche
 B2, B10 : 12 mm über Basisfläche
 B3, B4, B5, B9 : 27 mm über Basis-
 fläche (Ø4-Sacklöcher)



Aktivkohlefilter

8.1.4 Methanoldosierung - KA4

Betreibt man einen Sättiger (Verdunster), der mit einem Gas-kühler verbunden ist, um einen Gasstrom mit Methanoldampf an-zureichern, so stellt man eine sehr starke Durchsatz- und Druck-abhängigkeit der Methanolkonzentration fest. Aus der Forderung allein, diese Variablen im Versuchsbetrieb einfach konstant zu halten, resultiert leider nicht unmittelbar eine konstante Metha-nolkonzentration. Die Erfüllung dieser Forderungen setzt umfang-reiche Regeleinrichtungen für Druck und Durchfluß voraus, die nicht beschafft werden konnten. Aus diesem Grund wurde versucht mit mathematischen Modellen die nicht immer vermeidbaren Schwankungen rechnerisch korrigierend zu erfassen.

8.1.4.1 Methanol-Verdunster (Sättiger)

Steigt eine Gasblase (oder ein Gasblasenschwarm), die (der) durch einen Frittenkörper erzeugt wird, in einer Flüssigkeit zum Flüssigkeitsniveau empor, so sättigt sich die Gasblase(n) (teilweise) mit dem Dampf der Flüssigkeit.

Ein Frittenkörper ist eine von Poren durchsetzte Sinterplatte aus Glas, Metall oder Kunststoff, die sich grob durch einen mitt-leren Porenradius R_p und der Varianz σ^2 charakterisieren läßt.

Bei dem Verdunstungsvorgang handelt es sich um einen einseitigen instationären Stofftransport von der flüssigen Phase in eine Gas-phase. Der Grad der Sättigung hängt von einer Reihe von Faktoren ab, deren Einfluß in diesem Abschnitt näher untersucht werden soll. Das Ziel der Überlegungen ist es ein mathematisches Modell zu er-halten, das Konzentrationsänderungen in der Gasblase durch Änderungen von wesentlichen Betriebsvariablen zu berechnen gestattet (vgl. Gleichung 8.1.4.1-17).

Betrachtet man den isothermen Fall und beschränkt man die Kontaktzeit von Gasphase und Flüssigphase auf kurze Zeiten, so lassen sich die komplizierten Verhältnisse des instationären Stofftransportvorganges noch rechnerisch beschreiben. Setzt man kurze Kontaktzeiten voraus, dann bilden sich nur in der Nähe der Phasengrenzfläche Konzentrationsgradienten aus. [8.1]

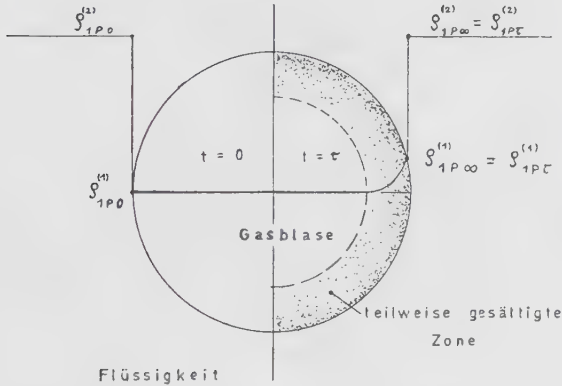


Abb. 8.6 Konzentrationsprofil im Inneren einer Gasblase

Dies hat zur Folge, daß konvektive Glieder in Diffusionsgleichungen entfallen dürfen, daß das Konzentrationsfeld unabhängig vom Winkel θ wird, und als weitere Vereinfachung die Krümmung der Grenzfläche vernachlässigt werden darf und daß so eine analytische Lösung angegeben werden kann. Diese Lösung sei hier nur in Form der nicht zeitabhängigen und nicht

winkelabhängigen Sherwood-Zahl (8.1.4.1-1) angegeben [8.1].
Die Ableitung der Beziehung findet sich in der Arbeit von
Ruckenstein [8.2] und Schmidt-Traub [8.3].

$$Sh_1 = \frac{\beta_1 d}{D_{12}^{(1)}} = \frac{2}{\sqrt{\pi} \cdot \left(1 + H \cdot \left(\frac{D_{12}^{(1)}}{D_{21}^{(2)}}\right)^{1/2}\right)} F_{O_{m1}}^{-1/2} \quad (8.1.4.1-1)$$

wobei β_1 = Stoffdurchgangskoeffizient

d = Blasendurchmesser

$D_{12}^{(1)}$ = binärer Diffusionskoeffizient der Komponente
(1) in die Komponente (2) in der Phase
(1)(hochgestellter Index)

$$H = \frac{\rho_1^{(1)}}{\rho_1^{(2)}} \bigg|_p \quad \text{modifizierter Henry-Koeffizient}$$

$\rho_i^{(j)}$ = Dichte des Stoffes i in der Phase (j)

p : Index - Phasengrenze

$$F_{O_{m1}} = \frac{4 t \cdot D_{12}^{(1)}}{d^2} \quad \text{: Fourierzahl - Masse}$$

t : Zeit

Die Sherwoodzahl Sh_1 als dimensionslose Kennzahl des Stofftransportes ist hier zeitabhängig und hat im Falle der vollständigen Sättigung den Wert Null.

Formt man (8.1.4.1-1) um und faßt alle zeitunabhängigen Konstanten zusammen, so erhält man (8.1.4.1-2)

$$\beta_1^1 = \frac{\sqrt{D_{12}^{(1)}}}{\sqrt{\pi} \cdot (1 + H \cdot (\frac{D_{12}^{(1)}}{D_{21}^{(2)}}))} \cdot t^{-1/2} = B_1' \cdot t^{-1/2} \quad (8.1.4.1-2)$$

Im Zeitraum τ (Kontaktzeit) wird die in eine Gasblase - Phase 1 - mit der Oberfläche O_B transportierte Menge $m_1^{(1)}$ des Stoffes 1 mit Hilfe von (8.1.4.1-3) berechnet. Hierbei wird vorausgesetzt, daß die Sättigungskonzentration $c_{i,sätt.}$ in der Gasblase nicht erreicht wird.

$$\begin{aligned} m_1^1 &= \int_0^\tau \beta_1^{(1)} \left(\rho_{1Po}^{(1)} - \rho_{1P\infty}^{(1)} \right) \cdot O_B \cdot dt = \\ &= 2 B_1' \cdot \rho_{1P\infty}^{(1)} \cdot O_B \cdot \tau^{1/2} = B_1 \cdot \tau^{1/2} \end{aligned} \quad (8.1.4.1-3)$$

$\rho_{1Po}^{(1)}$, $\rho_{1P\infty}^{(1)}$ sind die Partial-Dichten des Stoffes 1 an der

Phasengrenze P zur Zeit $t = 0$ bzw. $t = \infty$ in der Phase 1 oberer Index. Am Anfang ist $\rho_{1Po}^{(1)} = 0$ und $t = \infty$ ist $\rho_{1P}^{(1)} = M_i \cdot c_{i,Sättigung}$.

Umrechnung in Konzentrationseinheiten führt unter der Annahme von kugelförmigen Gasblasen von (8.1.4.1.-3) zu (8.1.4.1-4)

$$c_1^{(1)} = \frac{3 \cdot B_1}{R_B} \cdot \tau^{1/2} \quad (8.1.4.1-4)$$

Der Radius der Gasblase ist nach Siemes [8.4] mit dem Radius einer Düsenöffnung R_D einer Einzeldüse nach (8.1.4.1-5) verbunden

$$\widetilde{R}_B = 0.909 \widetilde{R}_D^{1/3} \quad (8.1.4.1-5)$$

dabei soll

$$\begin{aligned} \widetilde{R}_B &= R_B \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \sigma}{\rho_F \cdot g}} \\ \widetilde{R}_D &= R_D \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \sigma}{\rho_F \cdot g}} \quad \text{sein.} \end{aligned} \quad (8.1.4.1-5)$$

σ : hier Oberflächenspannung

Setzt man den Radius eines Porenmundes einer Frittenpore mit dem Radius einer Düse gleich, so bedingt jede gasblasenbildende Pore - je nach Radius - eine eigene Methanolkonzentration am Ende der Sättigungsstrecken im Inneren einer Blase.

Da es bei den verwendeten Glasfritten technisch nicht möglich ist Fritten mit einem einheitlichen Porenradius herzustellen, ist die Methanolkonzentration im abgehenden Gas aus einem Mittelwert aller Konzentrationswerte der Einzelblasen gebildet. Bezeichnet man die Gesamtzahl der Poren mit Z_G so läßt sich die Anzahl der aktiven Poren nach (8.1.4.1-6) näherungsweise berechnen, wenn man die Poren vernachlässigt, die sich entsprechend der Normalverteilung oberhalb und unterhalb der Grenzwerte $\pm 3\sigma$ befinden sollen.

$$Z_{\text{aktiv}}(u^*) = Z_G \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \left(\int_{-\infty}^{u^{\max}} e^{-u^2/2} du - \int_{-\infty}^{u^*} e^{-u^2/2} du \right) \quad (8.1.4.1-6)$$

$$\text{mit } u = \frac{R - R\mu}{\sigma} \quad (8.1.4.1-7)$$

$$\begin{aligned}
 g(u) &\approx g(0) + \frac{u}{1!} \cdot g'(0) + \frac{u^2}{2!} \cdot g''(0) + \frac{u^3}{3!} \cdot g'''(0) + \frac{u^4}{4!} \cdot g^{(4)}(0) \\
 &\approx \frac{\sqrt{2\pi}}{2} + u - \frac{u^3}{3!} + \frac{u^5}{5!}
 \end{aligned}
 \tag{8.1.4.1-8}$$

Durch Einsetzen von (8.1.4.1-8) in (8.1.4.1-6) erhält man den gewünschten Zusammenhang

$$Z_{\text{aktiv}}(u) \approx Z_G (0,5 - 0,3984 u + 0,0664 u^3 - 9,96 \cdot 10^{-3} \cdot u^5)
 \tag{8.1.4.1-9}$$

Für die weiteren Überlegungen wird $Z'_{\text{aktiv}} = \frac{dZ}{dR}$ aus (8.1.4.1-9) berechnet.

$$Z'_{\text{aktiv}}(u) = Z_G (-0,3984 + 0,1992 u^2 - 0,0498 u^4)$$

$$Z'_{\text{aktiv}}(R) = Z'_{\text{aktiv}}(u) \cdot \frac{du}{dR} = Z'_{\text{aktiv}}(u) \cdot \frac{1}{G}
 \tag{8.1.4.1-10}$$

Siemes hat für Gasblasen aus Einzeldüsen die Gültigkeit der Beziehung (8.1.4.1-11) bewiesen[8.4]. Überträgt man diese Ergebnisse in erweiterter Form auf Glasfritten so gilt (8.1.4.1-12)

$$\text{Einzelblasen} \quad V_B = V_M + A \cdot D
 \tag{8.1.4.1-11}$$

Einzelne Blase aus
einer Frittenpore

$$V_{B,F}(R) = V_M(R) + A \cdot \frac{D}{Z_{\text{aktiv}} \cdot F(R)}$$

mit dem Radius R

D = Gesamtdurchsatz durch alle blasenden Poren

V_M = quasistatisches Blasenvolumen d.h. $D = 0$

A = Blasenabschnürzeit 0.02 [sec] (8.1.4.1-12)

Die untere Integrationsgrenze $u^* < u_{\max}$ ist von dem Gesamtvordruck P abhängig.

Überschichtet man eine Fritte mit Flüssigkeit und steigert langsam den Gasvordruck so wird bei einem Überdruck $p_{\min}$ die erste Gasblase in der weitesten Pore gebildet. Mit einer Steigerung des Gasvordruckes werden auch die engeren Poren am Gasblasenbildungsprozeß beteiligt.

Da die Porenradienverteilung des Frittenkörpers nicht bekannt ist wird eine Normalverteilung der Porenradien im Weiteren vorausgesetzt. Der maximale Porenradius der verwendeten Fritte (Bezeichnung D-1) ist 150μ . Von einer D-5-Fritte liegt die gemessene Standardabweichung σ , $\sigma = 0,33$ [8.5] vor.

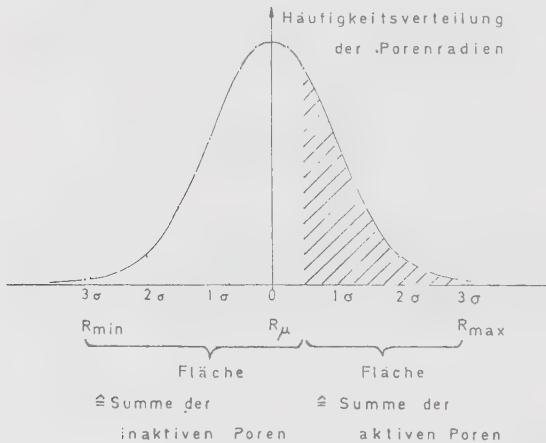


Abb. 8.7 Häufigkeitsverteilung der Porenradien.

Entwickelt man $g(u) = \int_{-\infty}^{u^*} e^{-\frac{u^2}{2}} du$ an der Stelle

$R = R_{\mu} \hat{=} u_{\mu} = 0$ in einer McLaurinreihe und bricht nach dem vierten Glied ab, so erhält man

Dabei soll $F(R)$ ein Korrekturfaktor sein, der sicherstellt, daß in den weiteren Poren mehr Gas hindurchströmt als in einer engeren:

$$F(R) = \frac{\overline{R}_{\text{eff}}}{R} = \frac{\int_{R_{\text{Max}}}^{R^*} R \cdot Z'_{\text{aktiv}}(R) \cdot dR}{Z_{\text{aktiv}} R} \quad (8.1.4.1-13)$$

wobei R^* , der Radius der engsten aktiven Pore darstellt.

Der Gesamtvolumenstrom D setzt sich aus der Summe der einzelnen "Blasenvolumenströme" zusammen:

$$\begin{aligned} D &= \int_{R_{\text{Max}}}^R V_{B,F}(R) \cdot Z'_{\text{aktiv}}(R) \cdot \omega \cdot dR = \\ &= \int_{R_{\text{Max}}}^R V_{B,F}(R) \cdot Z'_{\text{aktiv}}(R) \cdot \frac{1}{\tau} \cdot dR \quad (8.1.4.1-14) \end{aligned}$$

Die Ablösefrequenz ω einer Blase von einem Porenmund ist der reziproken Kontaktzeit τ proportional.

Isoliert man aus (8.1.4.1-14) die Kontaktzeit τ unter Berücksichtigung von (8.1.4.1-12), so läßt sich (8.1.4.1-4) in der Form (8.1.4.1-15) schreiben

$$c_i(R) = \frac{B \cdot \tau^{1/2}}{R} = \frac{B \cdot \left(\int_{R_{\text{Max}}}^R V_{B,F}(R) \cdot Z'_{\text{aktiv}}(R) \cdot dR \right)^{1/2}}{R \cdot D^{1/2}} \quad (8.1.4.1-15)$$

Da im Betrieb des Sättigers nie eine einzige Porensorte - mit einheitlichem Porenradius - aktiv ist, muß wegen der Porenradien-abhängigkeit der Konzentration, die Konzentration im Gasraum mit einer Mittelwertbildung erfaßt werden.

Bezeichnet man den Radius der engsten aktiven Pore mit R^* so gilt:

$$\bar{c}_i = \frac{\int_{R_{\text{Max}}}^{R^*} c_i(R) \cdot \frac{dZ_{\text{aktiv}}}{dR} \cdot dR}{\int_{R_{\text{Max}}}^{R^*} \frac{dZ_{\text{aktiv}}}{dR} \cdot dR} \quad (8.1.4.1-16)$$

Faßt man (8.1.4.1-15) und (8.1.4.1-16) zusammen so gilt:

$$\bar{c}_i = \frac{\int_{R_{\text{Max}}}^{R^*} \frac{B}{R \cdot D^{1/2}} \left[\int_{R_{\text{Max}}}^{R^*} \left[V_M(R) + \frac{A \cdot D}{Z_{\text{aktiv}}(R) \cdot F(R)} \right] Z'_{\text{aktiv}} dR \right]^{1/2} \cdot Z'_{\text{aktiv}} \cdot dR}{Z_{\text{aktiv}}} \quad (8.1.4.1-17)$$

Das Integral (8.1.4.1-17) ist mit Sicherheit nicht leicht auszuwerten. Von Interesse ist hier nur, daß solange

$$V_M(R) \ll \frac{A \cdot D}{Z_{\text{aktiv}}(R) \cdot F(R)} \quad (8.1.4.1-18)$$

ist, $\bar{c}_i$ nicht vom Gasdurchsatz D abhängt.

Im weiteren wird von dieser Unabhängigkeit von D ausgegangen.

Zusätzlich sollen Blasenschwarm-Effekte ausgeschlossen sein.

Bei der Ableitung wurde ein konstanter Gegendruck vorausgesetzt. Ändert sich der Gegendruck durch einen zusätzlichen Druckabfall in nachgeschalteten Apparaturteilen des Sättigers als Folge einer Durchsatzsteigerung, so wird die Sättigerkonzentration durchsatzabhängig.

8.1.4.2 Gaskühler

Führt man einem Gaskühler ein Trägergas mit der Methanolkonzentration i^* (gemessen in interferometrischen Gangunterschieden - siehe Abschnitt 6.2.4) zu, so scheidet sich - falls die Temperatur des Kühlers niedrig genug gewählt wurde - aus der Gasphase Methanol ab.

Bei dem vorliegenden Gaskühler (vgl. Abb. 5.5) erhielt das Innenrohr und die untere Kugel im Betrieb ein trübes Aussehen, das sich durch Nebelbildung erklären läßt.

Macht man die Annahme, daß eine Verweilzeitvergrößerung eine bessere Abscheidung des Methanolnebels und eine Vermehrung der abgeschiedenen Methanoldmenge bedeutet, so läßt sich ein plausibles mathematisches Modell des Abscheidungsmechanismus entwickeln, das sich mit den Meßergebnissen vereinbaren läßt.

Aus der Massenbilanz über den Eingang und den Ausgang des Gaskühlers folgt unmittelbar:

$$i^* = i + b_K \quad (8.1.4.2-1)$$

i^* : Methanolkonzentration - Gaskühlereingang

i : Methanolkonzentration - Gaskühlerausgang

b_K : Differenz der Methanolkonzentration von i^* und i , ausgeschieden als Kondensat.

Verändert man die Betriebsparameter Verweilzeit τ und die Temperatur T so ändert sich die im Volumenelement dV abgeschiedene Kondensatmenge und die im Gas verbleibende Restmethanolkonzentration.

Es wird folgende Annahme gemacht:

$$d b_K = a_1 \cdot d b_N = a_1 \cdot a_2 \cdot \tau \cdot \frac{i - i_{gl}}{i_{gl}} \cdot di \quad (8.1.4.2-2)$$

$d b_N$ = die aus der Konzentrationsänderung di entstehende Methanolkonzentrationsänderung $d b_K$ in Form von Nebel.

Hierbei steht τ für den Gasdurchsatz D^{-1} und die Größe $\frac{i - i_{gl}}{i_{gl}}$ stellt ein Maß für die Übersättigung des Trägergasstromes dar. i_{gl} ist identisch mit der Gleichgewichtskonzentration bei der Temperatur T (d.h. $\sim$ Dampfdruck) und $a_1 \cdot a_2$ ist eine Proportionalitätskonstante.

Mit den Randbedingungen

$$x = 0 : i = i^* \quad \text{und} \quad x = L : i = i$$

läßt sich die Differentialgleichung (8.1.4.2-2) integrieren (8.1.4.2-3).

Berücksichtigt man (8.1.4.2-1) so erhält man durch anschließendes Umformen (8.1.4.2-4)

$$i^* - i = - \frac{a \cdot \tau}{2 \cdot i_{gl}} \cdot \left\{ i^2 - (i^*)^2 \right\} + a \cdot \tau \cdot i - a \cdot \tau \cdot i^* \quad (8.1.4.2-3)$$

$$\frac{i^*}{i} = \frac{1 - \frac{a \cdot \tau}{2 \cdot i_{gl} \cdot (1 + a \cdot \tau)} \cdot i}{1 - \frac{a \cdot \tau}{2 \cdot i_{gl} \cdot (1 + a \cdot \tau)} \cdot i^*} \quad (8.1.4.2-4)$$

Falls $\frac{a \cdot \tau \cdot i^*}{2 \cdot i_{gl} \cdot (1 + a \cdot \tau)} \ll 1$ und $\frac{a \cdot \tau \cdot i}{2 \cdot i_{gl} \cdot (1 + a \cdot \tau)} \ll 1$ so kann (8.1.4.2-4)

umgeschrieben werden zu [8.6]

$$\frac{i^*}{i} \approx 1 + \frac{a \cdot \tau}{2 \cdot i_{gl} \cdot (1+a \cdot \tau)} \cdot (i^*-i) \quad (8.1.4.2-5)$$

und falls $i^* \approx i_{gl}$ und

$$\frac{a \cdot \tau}{2 \cdot (1+a \cdot \tau)} \cdot \frac{i^*-i}{i^*} \ll 1 \quad \text{gilt}$$

$$\frac{1}{i} \approx \frac{1}{i^*} + \frac{a \cdot \tau}{2 \cdot (1+a \cdot \tau)} \cdot \frac{i^*-i}{(i^*)^2} \quad (8.1.4.2-6)$$

Diese Gleichung läßt sich umformen zu

$$\frac{i^*-i}{i^*} = + \frac{2 \cdot i^* \cdot (1+a \cdot \tau)}{a \cdot \tau} \cdot \frac{1}{i} - \frac{2(1+a \cdot \tau)}{a \cdot \tau} \quad (8.1.4.2-7)$$

Ersetzt man nun $\frac{i^*-i}{i^*}$ durch $(\frac{T^*-T}{T^*})^{1.5}$ entsprechend der Temperaturabhängigkeit der Transportvorgänge für Stoff- und Wärme, so erhält man mit dieser groben Näherung den gewünschten Zusammenhang

$$(\frac{T^*-T}{T^*})^{1.5} = \frac{2 \cdot i^* \cdot (1+a \cdot \tau)}{a \cdot \tau} \cdot \frac{1}{i} - \frac{2(1+a \cdot \tau)}{a \cdot \tau} \quad (8.1.4.2-8)$$

Wie die Abb. 8.8 zeigt, ist der von der Gleichung geforderte lineare Zusammenhang gegeben.

Die Abb. 8.8 läßt sich gut beim Experimentieren verwenden, wenn von der Versuchsplanung bestimmte Konzentrationsniveaus vorgeschrieben werden und der Durchsatz $D_{(0)}$ fest vorgegeben ist.

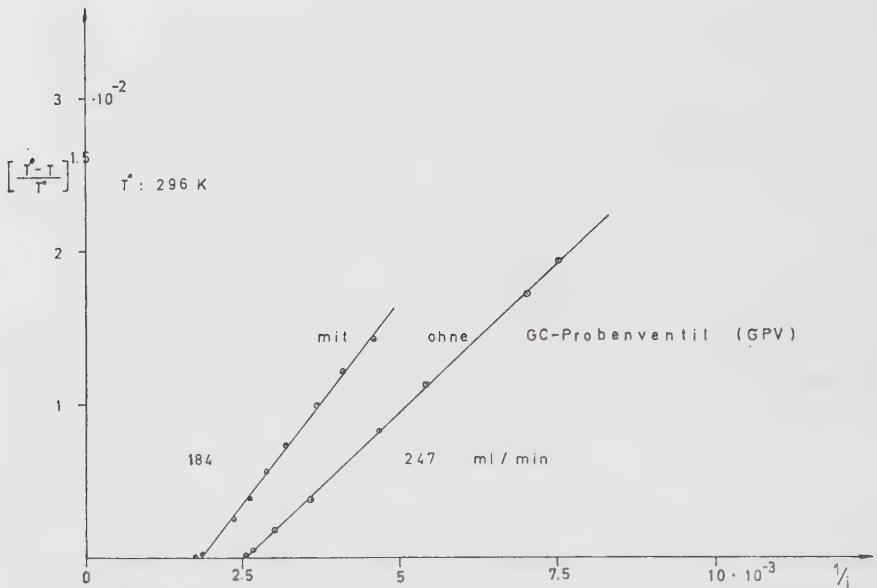


Abb. 8.8 (Relative Temperaturdifferenz)^{1,5} = f (reziproke Gangunterschiede i) $T^* = 296 \text{ K}$

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß sich die Abzissenabschnitte für die Durchsätze 184 ml/min und 247 ml/min wie die Durchsatzverhältnisse verhalten.

Dies würde auf eine starke direkte Verweilzeitabhängigkeit der Sättigerkonzentration hinweisen. In der Ableitung des Sättigermodells (8.1.4.1) war die Verweilzeitunabhängigkeit der Methanolkonzentration bewiesen worden.

Unter Vorwegnahme eines Ergebnisses einer späteren Ableitung folgt

$$\Delta P_{\text{Überd.}}^{2/3} \cdot i^* = \text{const.} \quad (8.1.4.2-14)$$

Da die Gesamtapparatur mit Sicherheit keine lineare Kennlinie hat, sei angenommen, das $\Delta P_{\text{Überd.}} \sim D^{1.5}$ ist. Diese Annahme (vgl. 8.2.7.2-2) führt so zu

$$D \cdot i^* = \text{const.}$$

und als weitere Konsequenz automatisch zu dem beobachteten Abzissenverhältnis. Die Verweilzeitabhängigkeit der Methanolkonzentration läßt sich auch an einer anderen Stelle beobachten.

Man findet, daß die Variationsbreite $s/\bar{x}$ der Methanolkonzentration gemessen mit dem Gaschromatographen direkt linear abhängig von der Füllhöhe des Sättigers ist, vgl. Abb. 8.9

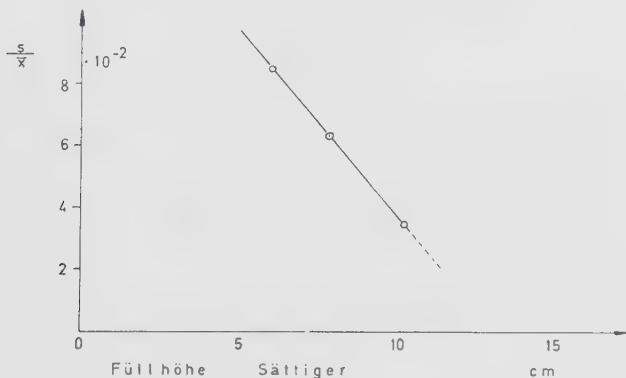


Abb. 8.9 Variationsbreite = f (Füllhöhe Sättiger)

Wird für T^* in dem Term $\left(\frac{T^*-T}{T^*}\right)^{1.5}$ $T^* = 283,44$ K (bzw. 283,0 K) eingesetzt, so ergibt sich ein auf den ersten Blick merkwürdiger Verlauf. Als Ergebnis läßt sich feststellen:

1. Beide Kurven verlaufen annähernd parallel, d.h. es wirken in beiden Kurven Abscheidungsmechanismen mit annähernd gleicher Temperaturabhängigkeit.

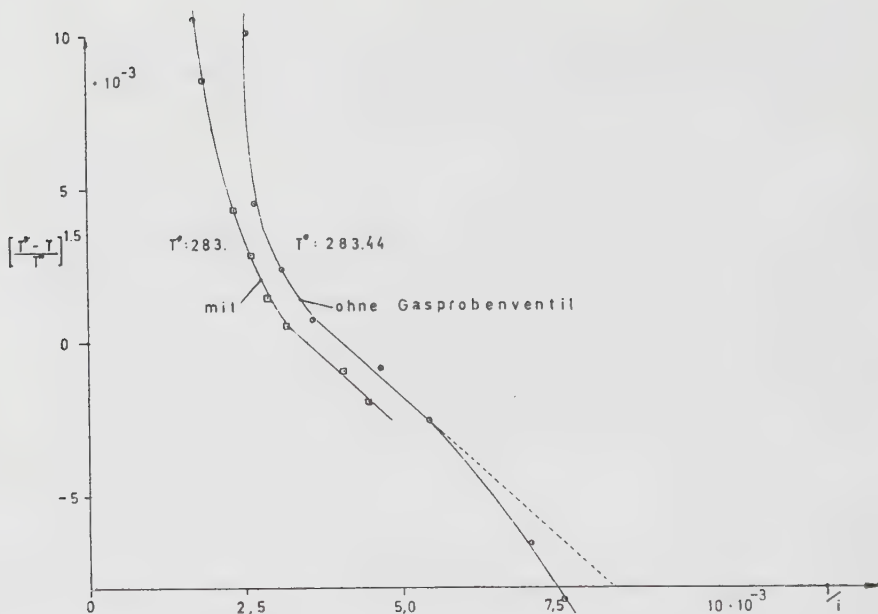


Abb. 8.10 - Relative Temperaturdifferenz (Relative Temperaturdifferenz)^{1.5} = f (reziproker Gangunterschied i)
T = 283 K

2. In dem durch Geraden charakterisierten Teilstück der Kurven arbeitet der Kühler ideal in dem Sinn, daß ein hyperbolischer Zusammenhang von Temperatur und Konzentration besteht und so eine Umrechnung einfach ist.
3. Im oberen Teilstück der gekrümmten Kurve ist wahrscheinlich die Kühlleistung ausreichend, aber nicht mehr die Diffusion des Methanolnebels an die Wand des Gaskühler-Innenrohres.

Durch Ventilumschaltungen und durch anderweitig verursachte Störungen werden die Verweilzeiten im Sättiger und Gaskühler

verändert. Da eine Durchsatzänderung D im Gesamtsystem mit einer Druckänderung gekoppelt ist, läßt sich mit einer Druckbeobachtung vor dem Sättiger der momentane volumetrische Durchsatz leicht erfassen. Der Einfluß einer Druckveränderung auf die Methanolkonzentration sollte bei der Versuchsauswertung korrigiert werden. Zu diesem Zweck wurde nach dem Zusammenhang von Gaskühler-Methanolkonzentration (Ausgang) und Gesamtdruckverlust vor dem Sättiger gesucht.

Es wurden folgende Überlegungen angestellt:

Geht man in der verwendeten Sättiger-Fritte (vgl. 8.1.4.1) von einem mittleren Porenradius R_μ aus, so sollte in jeder Gasblase der Kapillardruck P_0 nach (8.1.4.2-9) herrschen.

$$P_{\text{Ges}} = P_0 = \text{Kapillardruck} = \frac{2\sigma}{R_\mu} \quad (8.1.4.2-9)$$

Aus der Gültigkeit von $R_\mu^{1/3} \sim R_B$ (8.1.4.1-5) folgt so

$$P_\sigma \sim \frac{2\sigma}{R_B^3} \quad (8.1.4.2-10)$$

Löst man (8.1.4.2-10) nach R_B^2 auf, so kann man leicht eine Beziehung zwischen Blasenoberfläche und Kapillardruck erhalten

$$O_B = 4\pi R_B^2 \sim 4\pi \cdot \left(\frac{2\sigma}{P_0} \right)^{2/3} \quad (8.1.4.2-11)$$

Multipliziert man nun die Blasenoberfläche mit dem Kapillardruck $P_0^{2/3}$ so liegt in (8.1.4.2-12) ein wichtiges Teilergebnis vor.

$$O_B \cdot P_0^{2/3} \sim (2\sigma)^{2/3} \cdot 4\pi \quad (8.1.4.2-12)$$

Da in dem mathematischen Modell des Sättigers (vgl. 8.1.4.1) vorausgesetzt wurde, daß nur in der äußersten Kugelschale Sättigung

an Methanol erreicht wird, kann man ansetzen

$$O_{\text{Blase}} \sim i^* \sim C_{\text{Sättiger}} \quad (8.1.4.2-13)$$

d.h. die gemittelte Methanolkonzentration in einer Gasblase ist proportional der Austauschfläche.

Nimmt man für den Gaskühler ein laminares Geschwindigkeitsprofil in dem Innenrohr des Kühlers an ($Re = \frac{d_t \cdot G}{\mu} = 60 \ll 2 \cdot 100$)

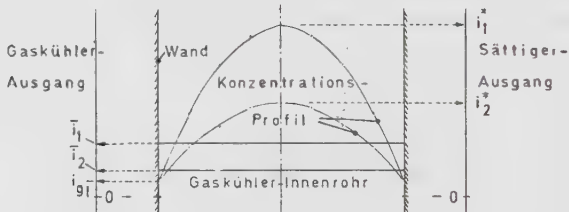


Abb. 8.11 - Konzentrationsprofil im Gaskühler-Innenrohr

so wirkt sich solange $i^* \gg i_{g1}$ eine Vergrößerung von i^* direkt proportional in i aus, d.h. die Gleichung (8.1.4.2-12) hat die Form

$$P_{\text{Ges}}^{2/3} \cdot i^* \sim P_{\text{Ges}}^{2/3} \cdot i = \text{const.} \quad (8.1.4.2-14)$$

Vor. $T = \text{const.}$

In der Abb. 8.12 zeigt sich, daß mit diesem groben Modell eine Veränderung von ΔP_{Ges} von 40 % bzw. eine Veränderung von $\Delta i = 25\%$ gut erfaßt und korrigiert werden kann.

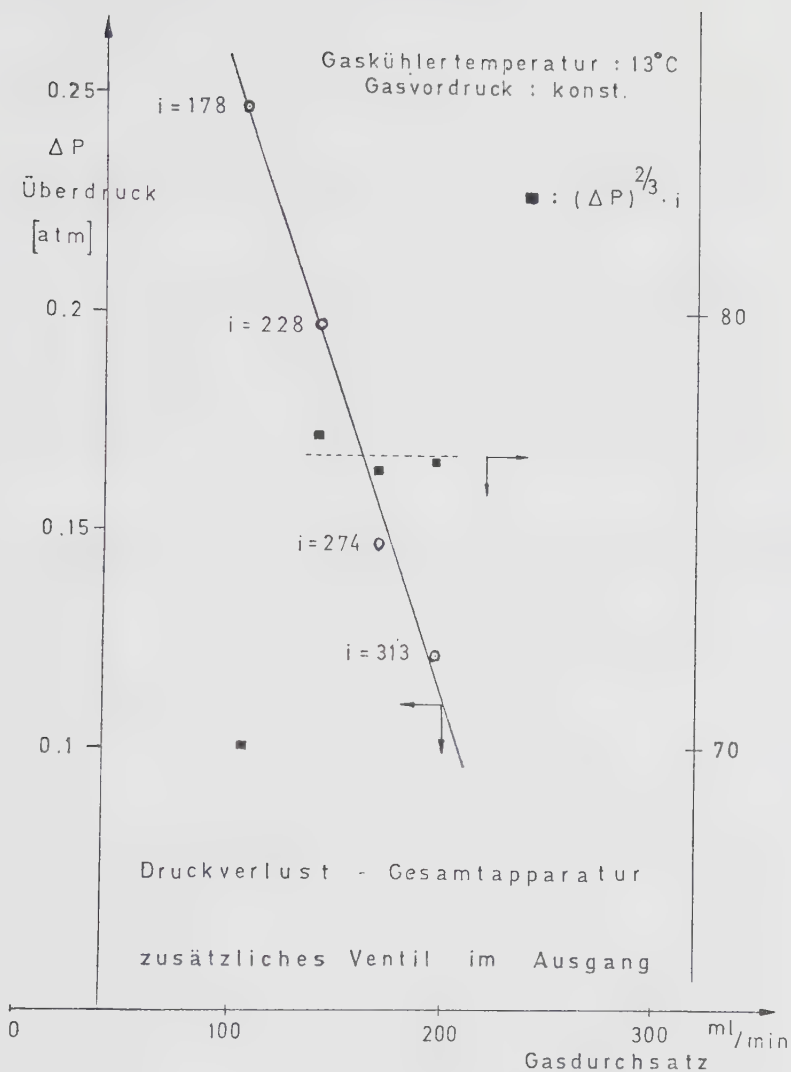


Abb. 8.12 Druckabhängigkeit der Gaskühlermethanolkonzentration

Beim Testen der Methanoldosiereinheit zeigte es sich, daß die Methanolkonzentration sehr stark durchsatzabhängig war.

Um die Auswirkungen der nicht immer vermeidbaren Schwankungen des Versuchsbetriebes rechnerisch berücksichtigen bzw. eine bestimmte Methanolkonzentration einstellen zu können, wurde nach einem Modell gesucht, das sich zur a priori Berechnung der Methanolkonzentration bei gegebenem Durchsatz $D_{(0)}$ eignet.

Es wird davon ausgegangen, daß sich die beobachtbare Methanolkonzentration aus zwei Termen zusammensetzt. Der eine Term ist in erster Linie von der Gaskühlertemperatur abhängig. Der zweite Term enthält den Beitrag den wiederverdampfte Methanoltröpfchen eines Methanolnebels zur Gesamtmethanolkonzentration beitragen. Dieser zweite Term soll allein für die starke Durchsatzabhängigkeit verantwortlich sein.

Es wird im Folgenden davon ausgegangen, daß die treibende Kraft der Abscheidung von Methanol von zwei Faktoren beeinflusst wird:

1. Relative Übersättigung:

d.h.

$$\frac{i - i_{gl}}{i_{gl}}$$

2. Nebelbildungswahrscheinlichkeit, die proportional $(\frac{i_{gl}}{i})$ angesetzt wird.

Beide Faktoren sollen als Produkt der Triebkraft proportional sein.

Man setzt an:

$$\frac{d \left(\frac{i - i_{gl}}{i_{gl}} \right) \cdot \left(\frac{i_{gl}}{i} \right)}{dt} = - b \cdot t \quad (8.1.4.2-15)$$

d.h. es tritt fast keine Beeinflussung der Abscheidung von Methanol auf, falls t klein ist, aber die Triebkraft wird stark verändert falls t groß ist.

Mit den Randbedingungen

$$x = 0 : t = 0 \quad i = i^*$$

$$x = L : t = \tau \quad i = i$$

läßt sich die Differentialgleichung (8.1.4.2-15) integrieren.

$$\int_{i^*}^i d \frac{\tilde{i} - i_{gl}}{\tilde{i}} = -b \int_0^{\tau} t \cdot dt \quad (8.1.4.2-16)$$

$$\frac{2 \cdot i_{gl}}{b} \cdot \frac{1}{i} - \left(1 - \frac{i^* - i_{gl}}{i^*} \right) \cdot \frac{2}{b} = \tau^2 \quad (8.1.4.2-17)$$

Falls $i^* \gg i_{gl}$ sollte der von $\frac{1}{i}$ unabhängige Term nur sehr wenig von i_{gl} d.h. von der Temperatur abhängig sein. Nach der Gleichung (8.1.4.2-17) hat die Variable $\frac{1}{i}$ einen temperaturabhängigen Vorfaktor i_{gl} .

Wie die Abb. 8.13 zeigt, wird der vom Modell geforderte lineare Zusammenhang gefunden.

Im Folgenden wird ein Verfahren vorgeführt mit dem es möglich ist, die Konstante b zu bestimmen.

Die aus der Regressionsgleichung [8.7] für den Methanoldampfdruck gewonnenen Werte

$$P \text{ (mm Hg) } = 10^{8.8175} \cdot 10^{\frac{-2014}{t}} \quad (8.1.4.2-18)$$

$$t = \text{ K }$$

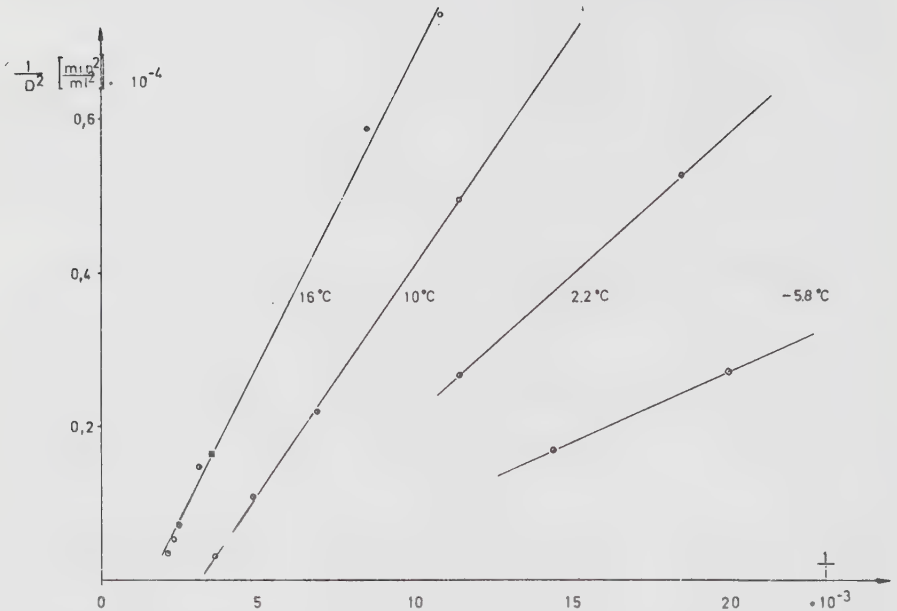


Abb. 8.13 Abhängigkeit von Gasdurchsatz D und Methanolkonzentration (~interfer.Gangunterschied i)

werden solange durch Division mit einem Faktor F_1 an die Kurve angepaßt, die man aus den Steigungen der Geraden der Abb. 8.14 erhält. Man findet $F_1 \approx 35,5$. Da sich die Zeichenmaßstäbe der Achsen in der Abb.8.13 um den Faktor $F_2 = 250,5$ unterscheiden, muß dieser Faktor F_2 zusätzlich berücksichtigt werden. Es gilt:

$$\text{Tangens} \left(\frac{\text{Dampfdruck-Kurve}}{35,5} \right) \hat{=} \text{Tangens} (\text{Zeichnung - Abb.8.14})$$

$$\hat{=} 250,5 \cdot \text{Tangens} (\text{Wirklichkeit-Abb.8.13}) \hat{=} 250 \cdot \frac{2 \cdot i_{gl}}{b}$$

$$(8.1.4.2-19)$$

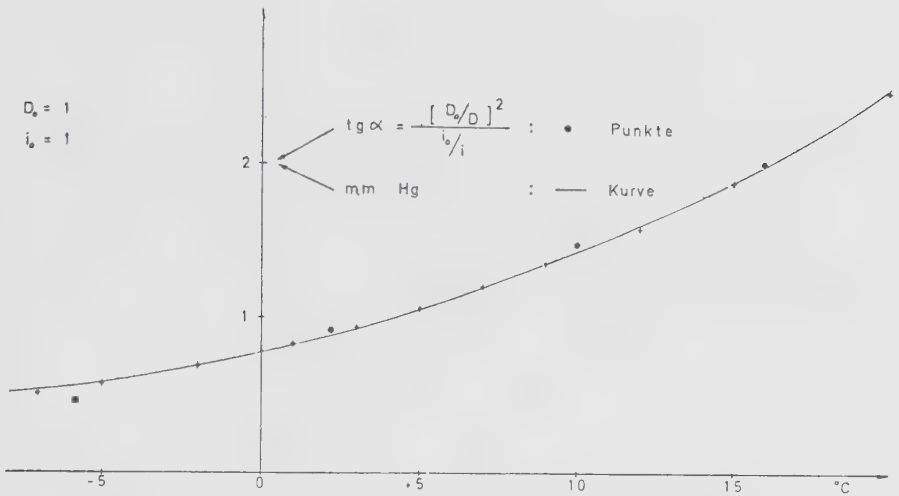


Abb. 8.14 Steigung = f (Temperatur)

Aus dem Abschnitt (6.2.4) übernimmt man die Identität

$$1 \text{ Torr} \cong 10.549 \text{ i} \quad \text{und}$$

$$43.7 \text{ Torr} \cong 461 \text{ i}$$

Aus (8.1.4.2-17) folgt dann

$$\frac{43.7}{35.5} = 250 \cdot \frac{461 \cdot 2}{b} \quad \Rightarrow \quad b = 1.872 \cdot 10^5$$

Durch Umformungen von (8.1.4.2-17) erhält man so schließlich

$$i = i_{gl} \cdot \frac{2 \cdot D^2}{b + \left(1 - \frac{i^* - i_{gl}}{i^*} \right) \cdot D^2 \cdot 2} \quad (8.1.4.2-20)$$

Für a-priori-Aussagen wird i^* durch den Methanoldampfdruck bei Raumtemperatur und i_{gl} entsprechend durch den Dampfdruck bei der Temperatur T ersetzt. Dieses Gleichsetzen führt - falls $i^* \gg i_{gl}$ ist - nur zu einem geringen Fehler, der durch eine Änderung der Gaskühlertemperatur entsprechend der Formel (8.1.4.2-8) ausgeglichen werden kann.

8.1.5 Magnetpumpe und Ventile - KA5

8.1.5.1 Die Aufnahme der Magnetpumpen-Kennlinie

Für die Einstellung eines bestimmten Durchsatzes D bei einer vorgegebenen Katalysatormenge im Reaktorkorb muß das Kennlinienfeld der Magnetpumpe bekannt sein. Dieses Pumpenkennlinienfeld wurde mit der in der Abb. 8.15 skizzierten Anordnung bestimmt.

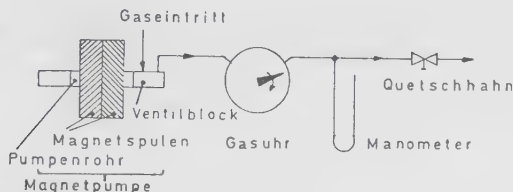


Abb. 8.15 Meßanordnung zur Aufnahme der Pumpenkennlinie

Die Förderleistung der Pumpe wurde durch Variation des Magnetspulenstromes und der Gegendruck der Pumpe durch einen Quetschhahn verändert.

Die Meßergebnisse sind in der Abbildung (Abb. 8.16) dargestellt. Die verwendete Gasuhr (Typ D 2 - Fa. Lange - Berlin) verursachte beim Gasdurchsatz D (l/h) einen Druckverlust nach (8.1.5-1).

$$P \text{ (mm H}_2\text{O)} = (1,70 + 0,0153 D)^2 \quad (8.1.5-1)$$

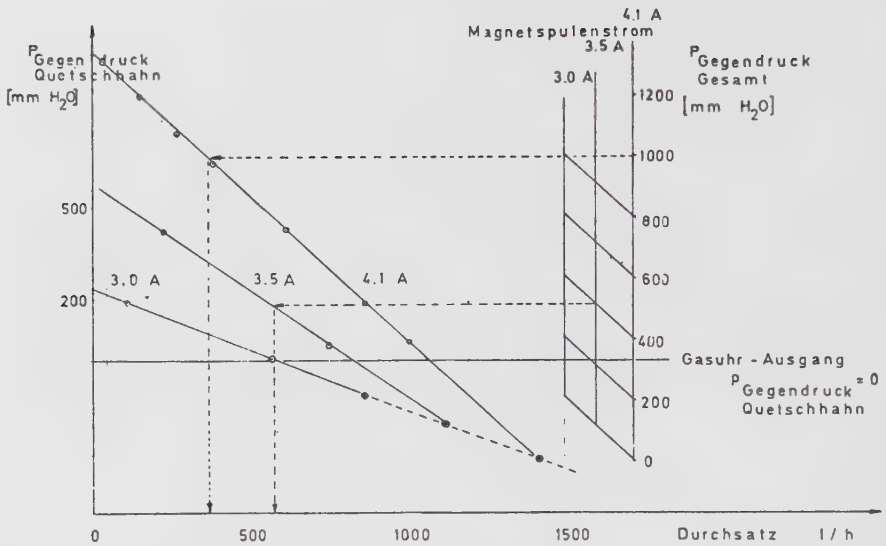


Abb. 8.16 Gasdurchsatz = f (Magnetspulenstrom)

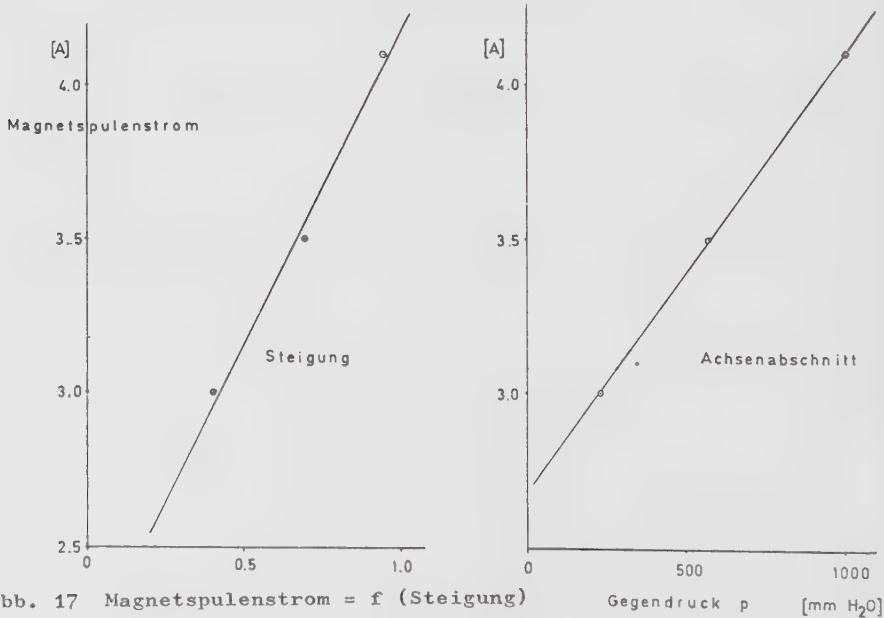


Abb. 17 Magnetspulenstrom = f (Steigung)
= f (Achsenabschnitt)

Ist der Quetschhahn vollkommen offen so arbeitet die Pumpe nur gegen den Druckabfall der Gasuhr. Wird dieser Druckverlust mit negativem Vorzeichen in die Abbildung (Abb. 8.16) übertragen, so erhält man mit gestrichelter Linie eingezeichnet die Basis für die Pumpenkennlinie für den Gegendruck $P_{\text{Gegendruck Gesamt}} = 0$.

Ist der funktionale Zusammenhang von D , $P_{\text{Gegendruck}}$ und Magnetspulenstrom bekannt, so kann der Betriebspunkt D^* je nach Art der Katalysatorfüllung im Katalysatorkorb eingestellt werden.

Um diesen funktionalen Zusammenhang zu finden, wurden die Achsenschnitte der in Abbildung (Abb. 8.16) gezeichneten Geraden entnommen, die Steigung berechnet und als Funktion des Spulenstromes J dargestellt. (Vgl. Abb. 8.17)

Für den Achsenschnitt findet man ($D = 0$)

$$t = P_{\text{Gegendruck Quetschhahn}} = \frac{J - 2,68}{1,391 \cdot 10^{-3}} \quad (8.1.5-2)$$

$$D = 0$$

und für die Steigung

$$s = \frac{\Delta P_{\text{Gegendruck}}}{\Delta D} = \frac{J - 2,134}{2,034} \quad (8.1.5-3)$$

Für den Gegendruck-durch den Quetschhahn verursacht - gilt
(8.1.5-4)

$$P_{\text{Gegendruck Quetschhahn}} = s \cdot D + t \quad (8.1.5-4)$$

$$= \frac{J - 2,134}{2,034} D + 718,95 (J - 2,68) \quad (8.1.5-5)$$

Setzt man in (8.1.5-5) $P_{\text{Gegendruck}} = 0$ so läßt sich D am Ausgang der Gasuhr berechnen. Quetschhahn

$$D = \frac{1462,34(J-2,68)}{J-2,134} \quad (8.1.5-6)$$

$P_{\text{Gegendruck}} = 0$
Quetschhahn

Wird keine Gasuhr angeschlossen, so kann von der Pumpe ein zusätzlicher Druckverlust bei gleichem Magnetspulenstrom J überwunden werden. Diese Druckverlust berechnet sich (8.1.5-1) mit dem D-Wert von (8.1.5-6)

Insgesamt kann ein Druckverlust von

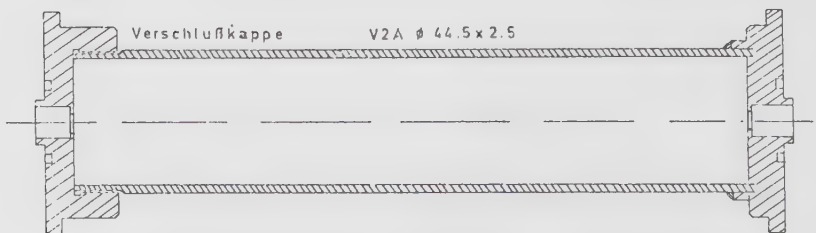
$$P_{\text{Gegendruck}} = - \frac{J-2,134}{2,034} \cdot D + 718,95 (J-2,68) + 579,548 \cdot \left(\frac{J-2,641}{J-2,134} \right)^2$$

Gesamt

(8.1.5-7)
(5.2.5.3-1)

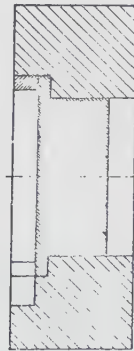
überwunden werden (8.1.5-7).

Für einen konstanten Magnetspulenstromwert J^* kann die Pumpenkennlinie aus (8.1.5-7) berechnet werden (Abb. 8.16).



Pumpenrohr

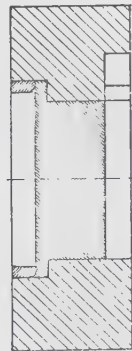
Lage der Schnittebene horizontal!



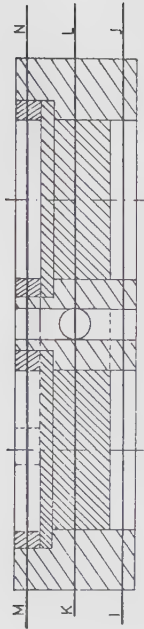
Schnitt C-D



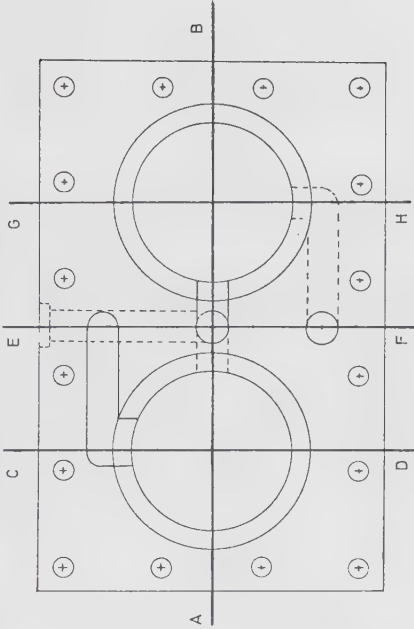
Schnitt E-F



Schnitt G-H

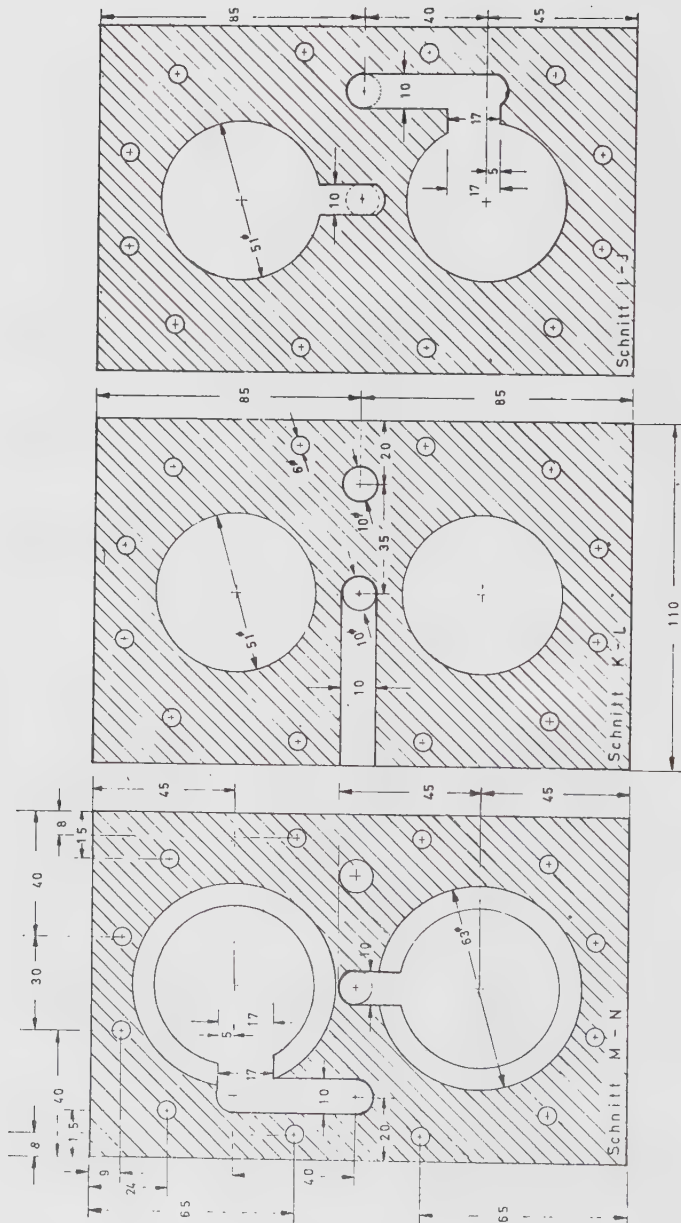


Schnitt A-B



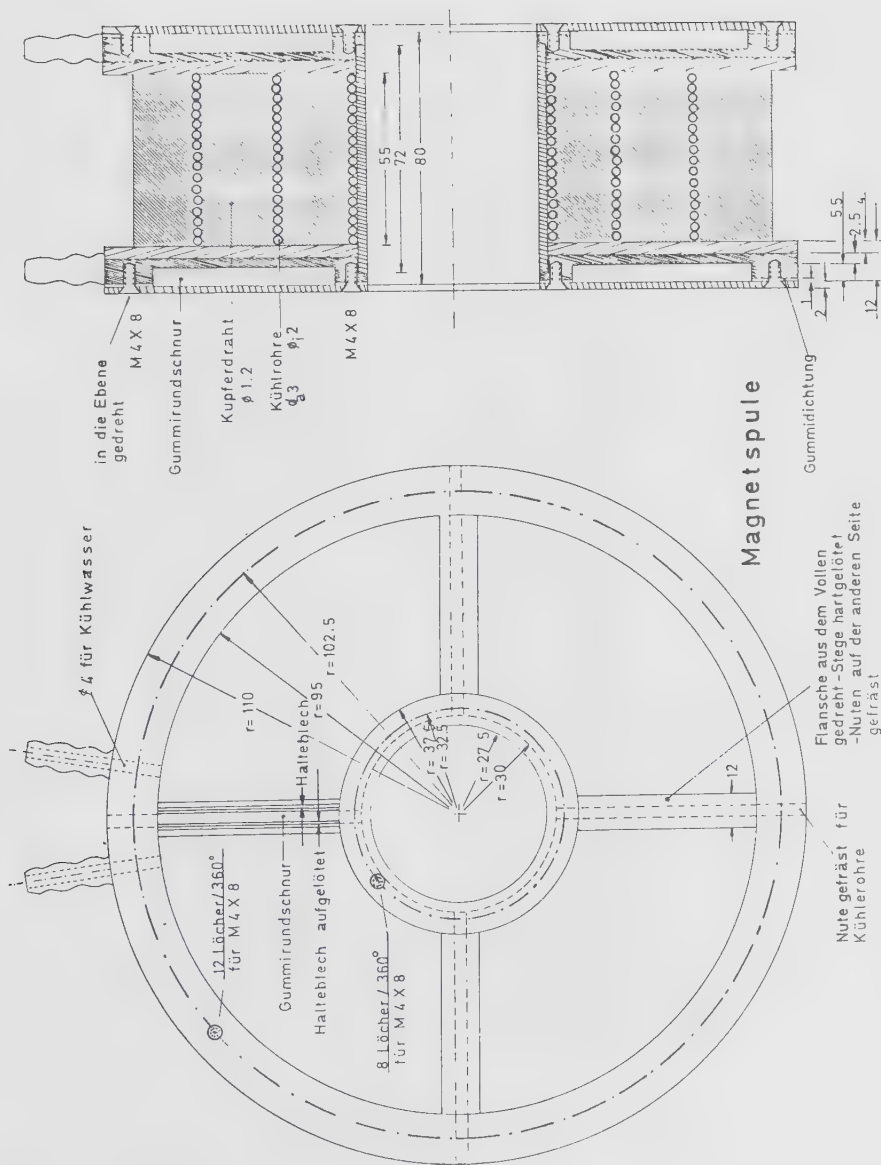
Lage der Schnittebenen vertikal

Ventilblock Schnitte

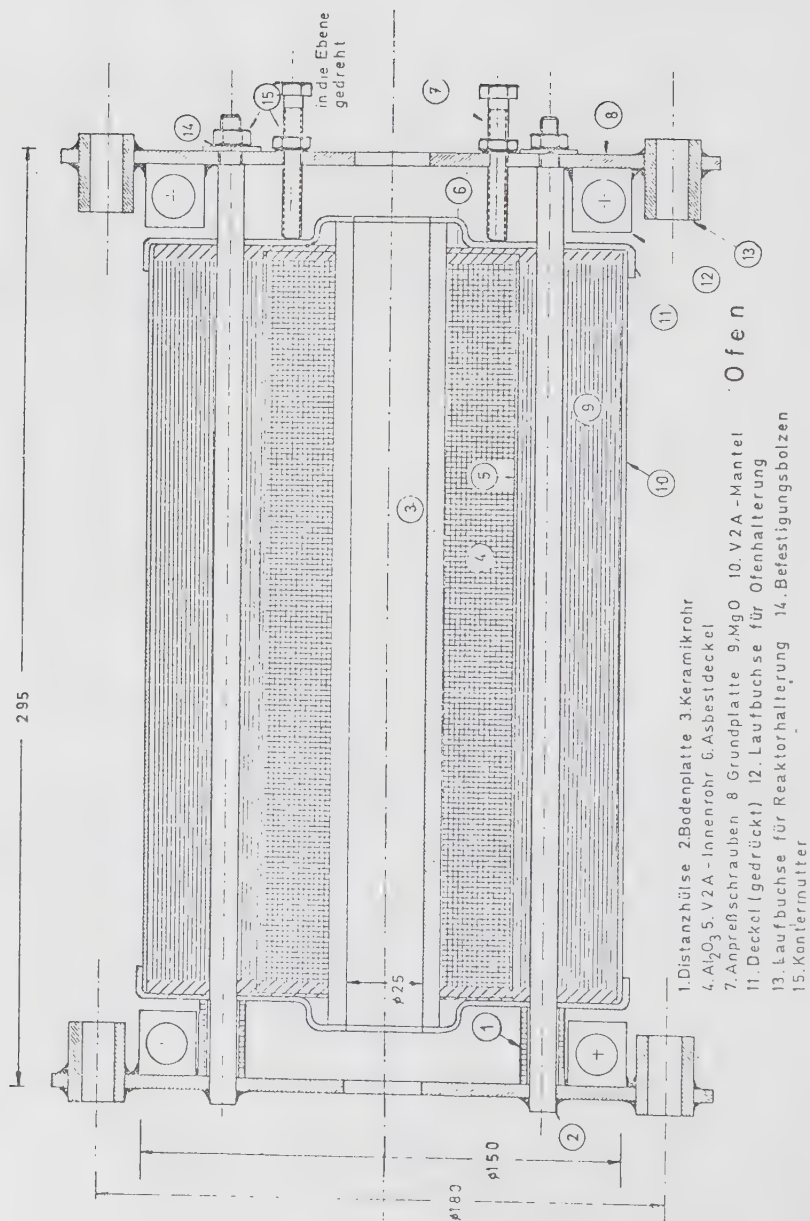


Ventilblock Schnitte

8.1.6 Magnetspule - KA6

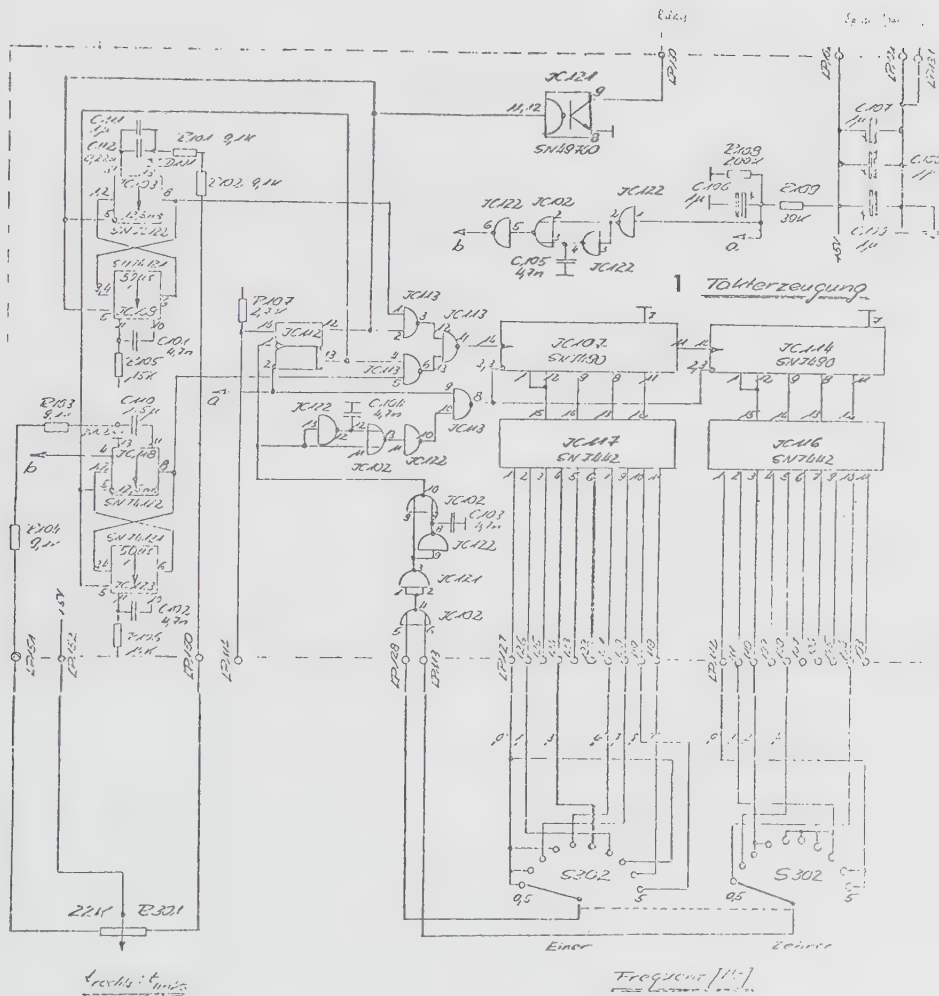


8.1.7 Reaktorofen - KA7

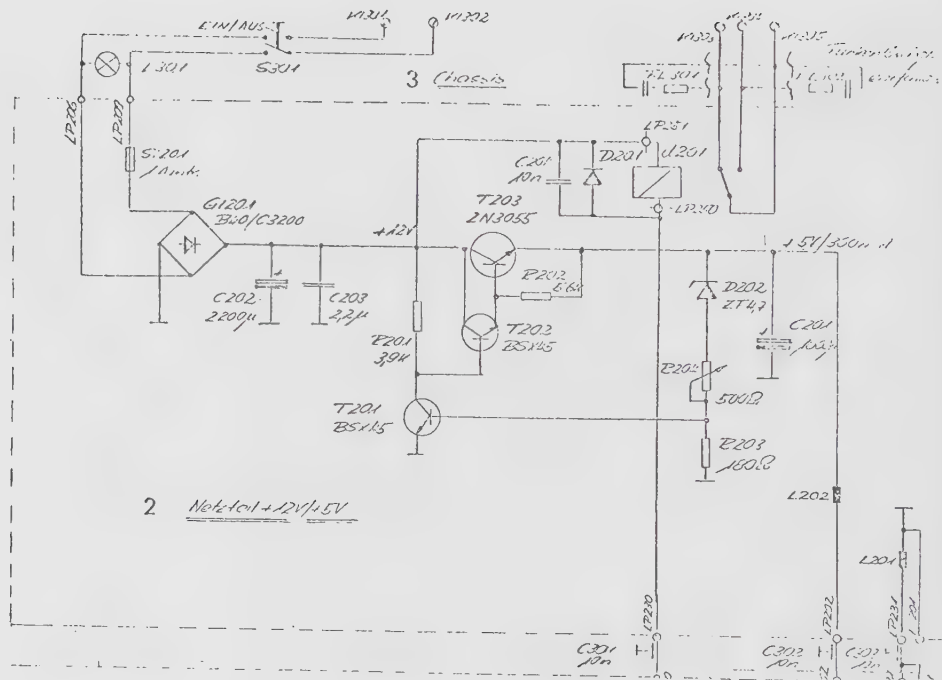


8.1.8 Steuergerät - KA8

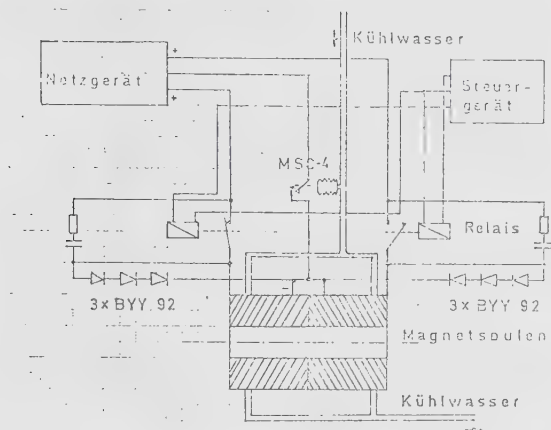
8.1.8.1 Frequenzgenerator



8.1.8.2 Netzteil für Frequenzgenerator



8.1.9 Kühlwassersicherungseinheit - KA9



8.2. Analytischer Anhang (AA)

8.2.1 Konstruktive Änderungen und der Betrieb des GC-(AA1)

Bei der Eichung des WLD-Detektors zeigte es sich, daß dieser verhältnismäßig empfindlich auf Brückenspeise-Spannungsänderungen reagiert.

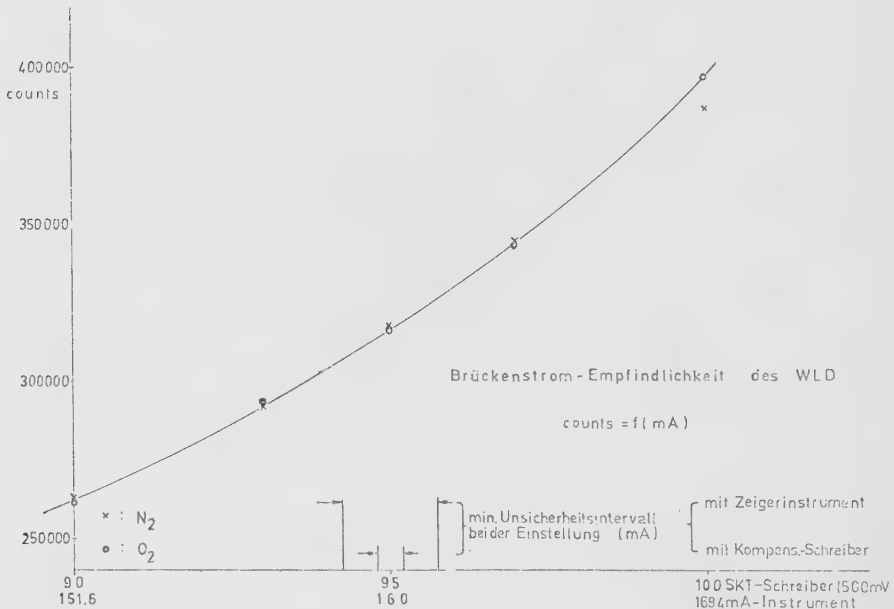


Abb. 8.18 Brückenstrom-Empfindlichkeit des WLD

Die Reproduzierbarkeit der Einstellung des bei der Eichung verwandten Brückenstromes konnte durch den Einbau eines 3 Ω Widerstandes und Anzeige des Spannungsabfalles an diesem Widerstand mit einem Kompensationsschreiber (Texas-Servowriter II) verbessert werden (Abb. 8.19).

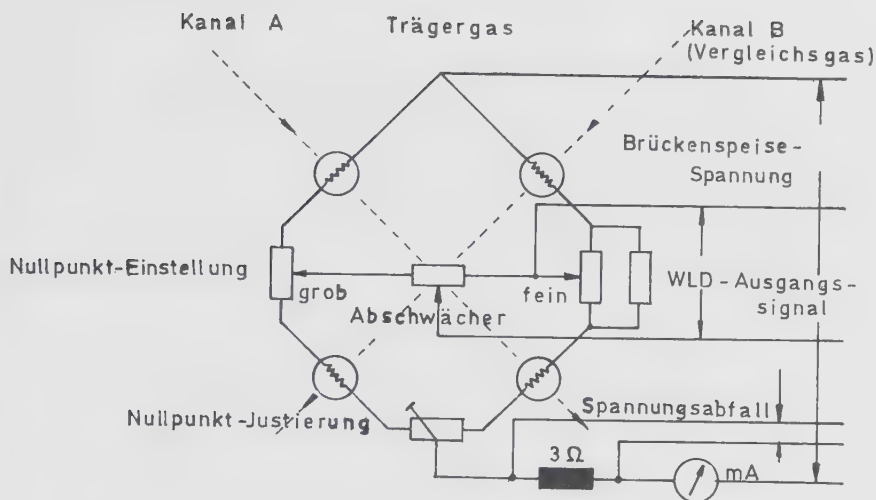


Abb. 8.19 Vereinfachter Schaltplan für die WLD-Brücke

Die zu analysierende Gasprobe wird über ein Gasprobenventil (GPV) (Typ GSV-6port-Einbaumodell) auf die Porapakssäule Q aufgebracht. Anfängliche Schwierigkeiten mit der Reproduzierbarkeit konnten auf Konstruktionsmängel des Ventils zurückgeführt werden. Durch die Verwendung von Kapillarleitungen von 1 mm^{ϕ_a} und sehr geringer lichter Weite dauert eine vollständige Spülung der Gasprobenschleife und des Ventils ungefähr 8 sec. Eine Reihe von Propan-Analysen mit variabler Spülzeit des Gasprobenventils ergab einen ungefähren Verlauf des gemessenen Flächenwertes als Funktion der Spülzeit, wie man ihn für ein System 1. Ordnung erwarten würde. Da die Analysenwerte

um $\pm 5\%$ um den unbekannten wahren Wert schwanken und deshalb die Folgerungen entsprechend unsicher sind, wurde die Spülzeit des Gasprobenventils auf 45 sec für die Eichung und Messung festgelegt und eingehalten (Abb. 8.20).

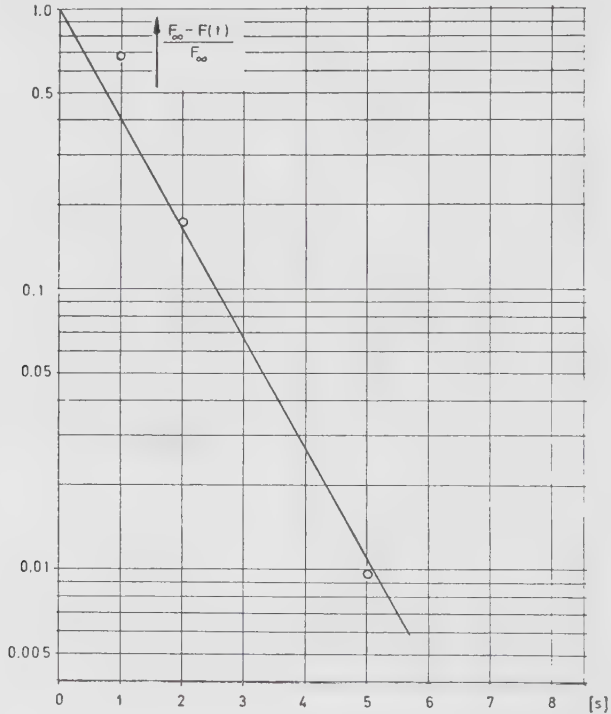


Abb. 8.20 Integratorflächenwert = f (Ausspülzeit des GPV)

Die Berechnung von kinetischen Parametern erfolgt im Normalfall aus Meßdaten der Kreislaufapparaturen, die im stationären Betriebszustand gewonnen werden. Um die Betriebszeit der Kreislaufapparatur gering zu halten, kommt es darauf an, frühzeitig den stationären Betriebszustand zu erkennen. In der aufgebauten Anlage sind hierzu zwei Wege vorgesehen:

1. Analyse des ausgewaschenen Produktgases,
2. Beobachtung des Trends in der Wärmeleitfähigkeit.

Während die Analyse des Produktgases wohl durch die Streuung der Meßwerte verfälscht werden kann, ist die Beobachtung des zeitlichen Trends von Wärmeleitfähigkeitsdifferenzen zwischen Eingangs- und Produktgas nicht einfach. Legt man auf die schnelle Erkennung des stationären Betriebszustandes unter allen möglichen Betriebsbedingungen der Kreislaufapparatur großen Wert, so muß die Analysenzyklus-Zeit so klein wie möglich gehalten werden.

Eine Möglichkeit, die Analysenzyklus-Zeit zu verringern, stellt die Temperaturprogrammierung des GC-Säulenofens dar. Bei der Analyse von Stickstoff-Sauerstoff-Gemischen konnte eine verbesserte Trennleistung der Molekularsiebsäule durch Abkühlen des GC-Ofens erreicht werden. Zu diesem Zweck wird in den GC-Ofen bei ausgeschalteter Heizung und laufendem Ofenventilator (konstruktive Änderung) mindestens 275 g flüssiger Stickstoff gegossen. Nachdem sich der Säulenofen durch die Umgebung bzw./und durch den Wärmefluß aus dem Detektorofen auf 0°C erwärmt hat, wird mit der Analyse begonnen. Auch der Säulenofen läßt sich bezüglich seines thermischen Verhaltens als System 1. Ordnung auffassen (Abb. 8.21).

Der Beginn einer Analyse wird durch Temperaturmessung (Fa. Ultrakust - Thermophil 4435) mit einem NiCr-Ni-Thermoelement festgelegt.

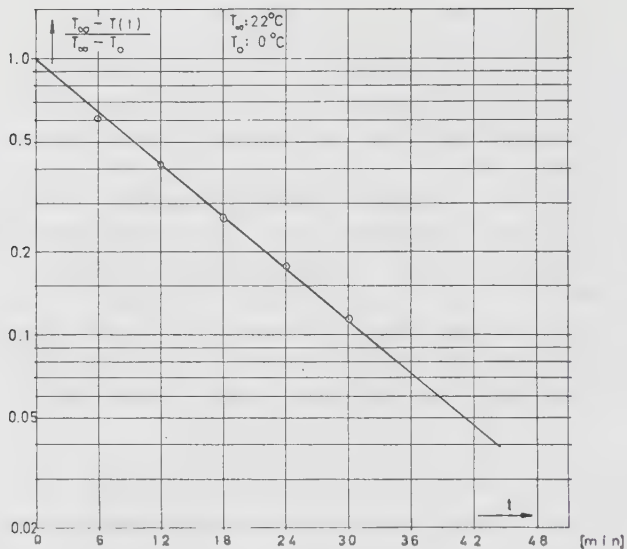


Abb. 8.21 Aufheizgeschwindigkeit des abgekühlten GC-Säulenofens

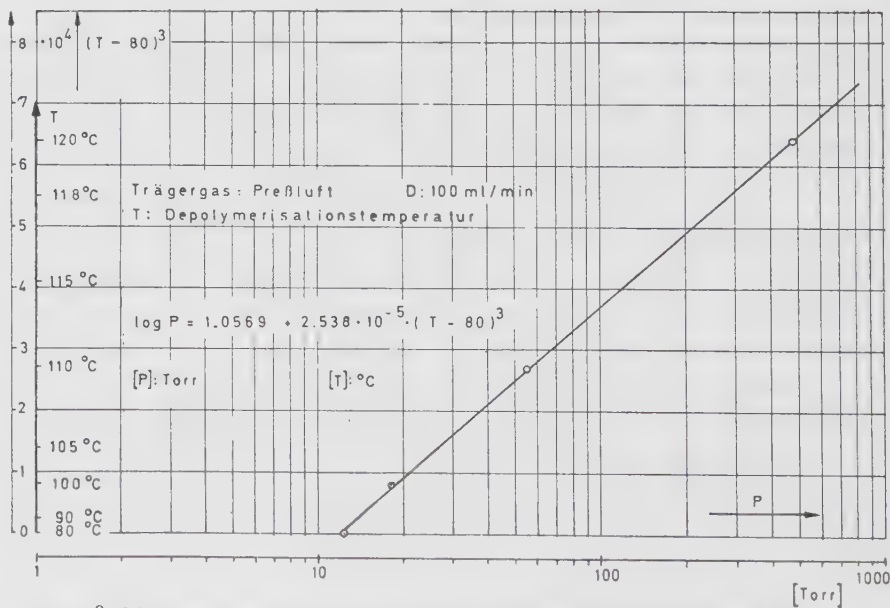


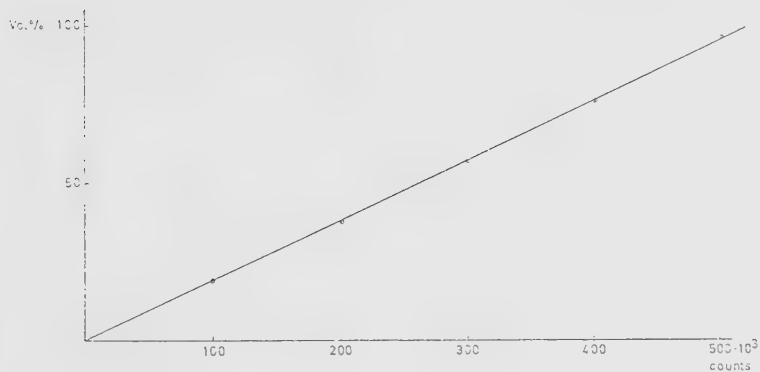
Abb. 8.22 Depolymerisation von Paraformaldehyd in Mineralöl

8.2.2 GC-Eichkurven (Gasphase) - AA2

Eichkurve Stickstoff

WLD 160 mA

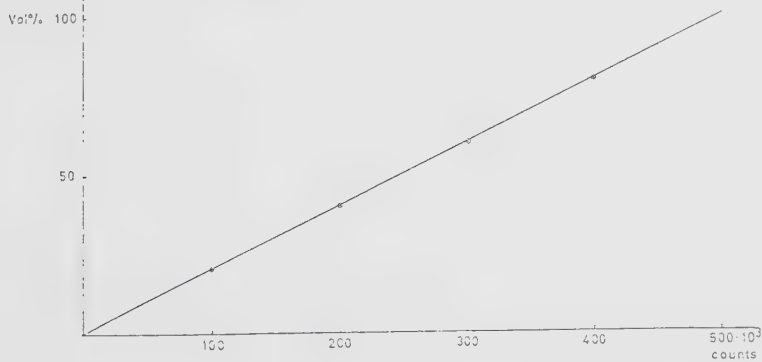
Empfindlichkeit des WLD 1



Eichkurve Sauerstoff

WLD 160 mA

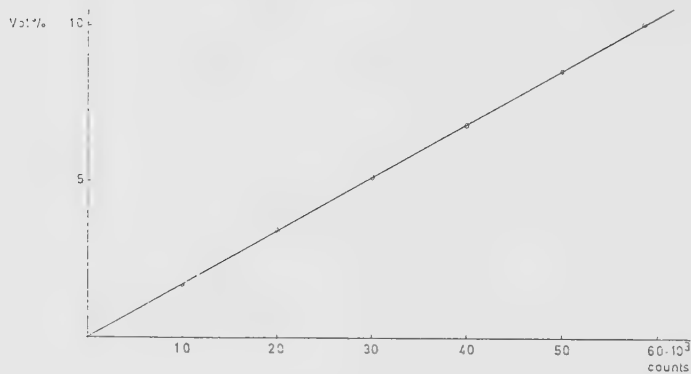
Empfindlichkeit des WLD 1



Eichkurve Kohlendioxid

WLD 165mA

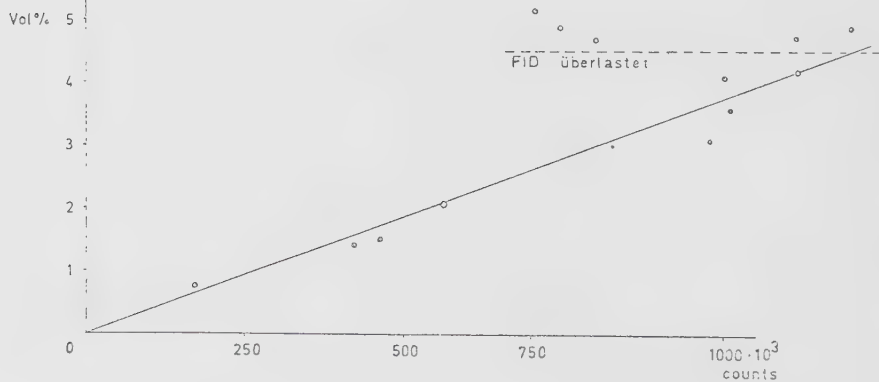
Empfindlichkeit des WLD 1



Eichkurve Methanol

FID

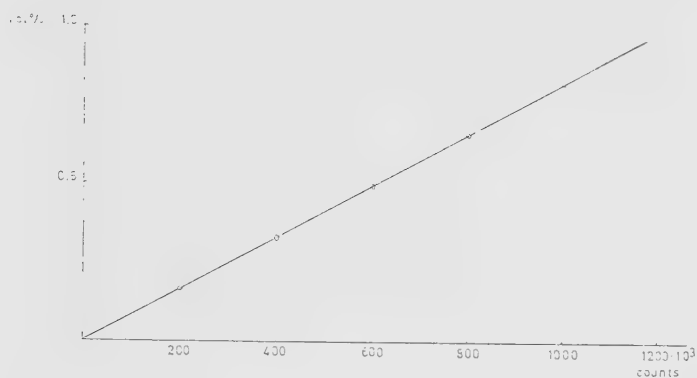
Empfindlichkeit des Verstärkers 1/4



Eichkurve Dimethylnatrium

FID

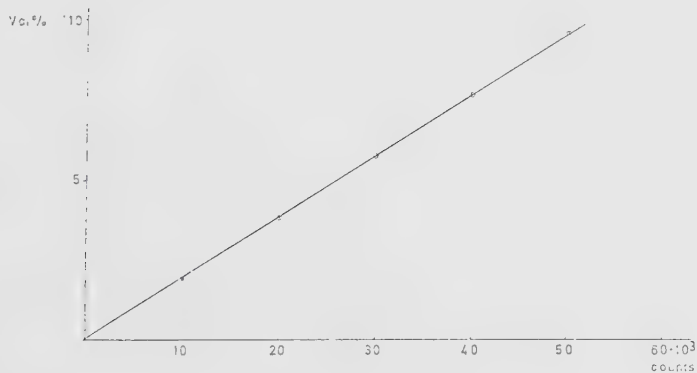
Empfindlichkeit des Verstärkers 1/2



Eichkurve Kohlenmonoxid

WLD 160mA

Empfindlichkeit des WLD 1



3.2.3 Arbeitsvorschriften - AA3

1. Kolorimetrische Bestimmung von Formaldehyd mit Chromotrop-Säure [8.8]

1 g Chromotrop-Säure (1,8-dihydroxynaphtalin-3,6-disulfonsäure) wird in 200 g konzentrierte Schwefelsäure (108 ml) und 2,5 ml. Wasser gelöst. 10 ml der zu analysierenden Lösung (Formaldehyd-Gehalt < 100 $\mu\text{g/ml}$ -Lösung) wird mit 5 ml der Chromotrop-Säure-Lösung versetzt und mit konzentrierter Schwefelsäure auf 100 ml aufgefüllt (minimaler Schwefelsäuregehalt 86 %). Mit einer Chromotrop-Säure-Lösung in der Vergleichskammer liefert ein Zweistrahl-Spektralphotometer (Bausch und Lomb - Typ Spectronic-600 E) bei 570 nm nach 60 min Extinktionswerte, die nach der Eichkurve in Formaldehyd-Konzentrationen umgerechnet werden. Der Bereich der Eichkurve umfaßt den Bereich 0,05 ... 2 $\mu\text{g CH}_2\text{O/ml}$ Lösung. (Abb. 8.23) .

λ : 570 nm
Schichttiefe : 10 mm

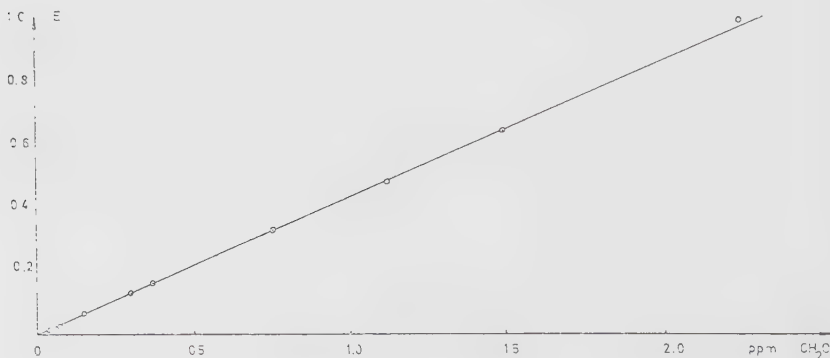
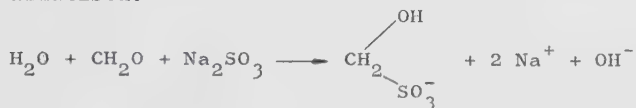


Abb. 8.23 Bestimmung von Formaldehyd mit Chromotropsäure

2. Bestimmung von Formaldehyd durch Umsetzen und Natriumsulfit und anschließender Titration (Natriumsulfit - Methode).

126 g wasserfreies Natriumsulfit wurden in 1 l Wasser unter Rühren gelöst und 30 ml dieser Lösung in ein 150 ml Becherglas gegeben. Mit Hilfe einer Gegenspannung des pH-Meßgerätes (Fa. Knick - Typ 350) wird die angezeigte EMF der pH-Glaselektrode (Fa. Ingold - Typ HA-405-NS) auf Null kompensiert. Durch Zugabe von 10 ml der zu analysierenden Lösung wird das Gemisch entsprechend der Reaktionsgleichung alkalisch.

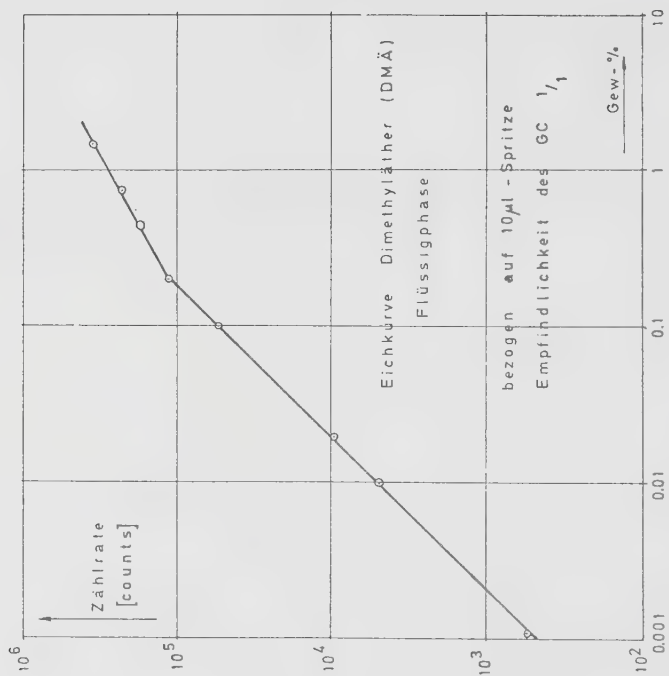


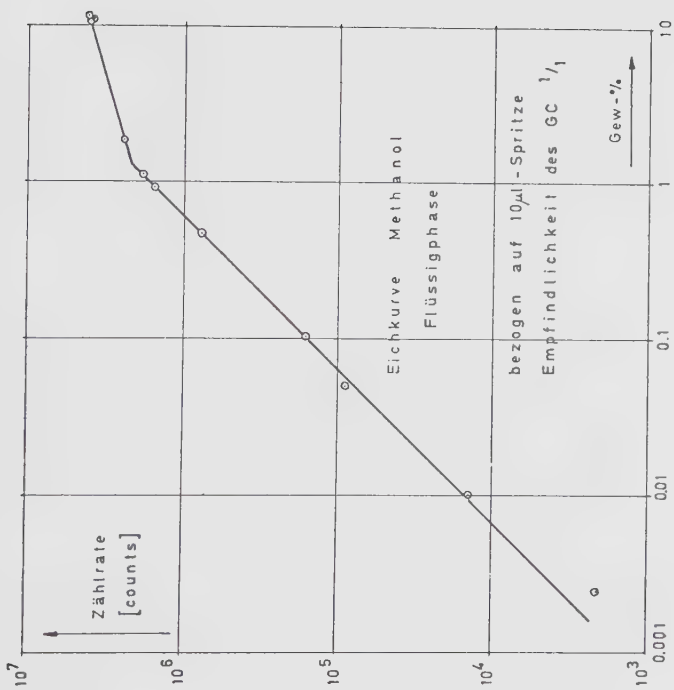
Durch Rücktitration mit $\frac{n}{10}$ - Salzsäure wird die Formaldehyd-Menge der vorgelegten Lösung nach der Beziehung:

$$3.003 \text{ mg CH}_2\text{O} \hat{=} 1 \text{ ml } \frac{n}{10} \text{ HCl}$$

bestimmt. [8.9]

8.2.4 GC-Eichkurven (Flüssigphase) - AA⁴





8.2.5 Einstellparameter des Integrators - AA5

Up Rate	1 K μ V/min
DN Rate	1 K μ V/min
Min Peak Width Sec	10
Min Peak Area	200
Max Peak Width Sec	300
Recorder Attenuator	1
Peak Sensor Gain	1
Baseline Disp	-
Recorder Output	linear
Time Base Units	s
False Trip	-
Shoulder Print	-
Threshold	25 μ V
Time to Reset	-
Time to Auto	-
Time to Auto	-

8.2.6 Interferometrische Gasanalyse - AA6

In der interferometrischen Gasanalyse werden - im Gegensatz zur Refraktometrie - Unterschiede im optischen Brechungsvermögen zwischen einer Probe und einer Vergleichsprobe ermittelt. Das Meßverfahren bestimmt die zahlenmäßige Differenz zweier optischer Wege, die von zwei kohärenten Lichtstrahlbündeln durchlaufen werden (Abb. 8.24). Der glühende Faden einer Glühlampe wird durch einen Kondensor auf einen Spalt abgebildet. Das diesen Spalt verlassende Lichtstrahlbündel wird über ein Kollimatorobjekt parallel ausgerichtet und durchsetzt eine Doppelblende. Hinter der oberen Hälfte der Doppelblende befindet sich die Proben- und Vergleichsküvette. Von den zwei Kompensatorblättchen wird eines in der Art gedreht, daß die durch die Probe verursachte Differenz der optischen Wege ausgeglichen wird. Die untere Hälfte des Lichtstrahlbündels läuft unterhalb der Küvette durch eine Hilfsplatte und erzeugt ein Interferenzbild als Bezugsskala.

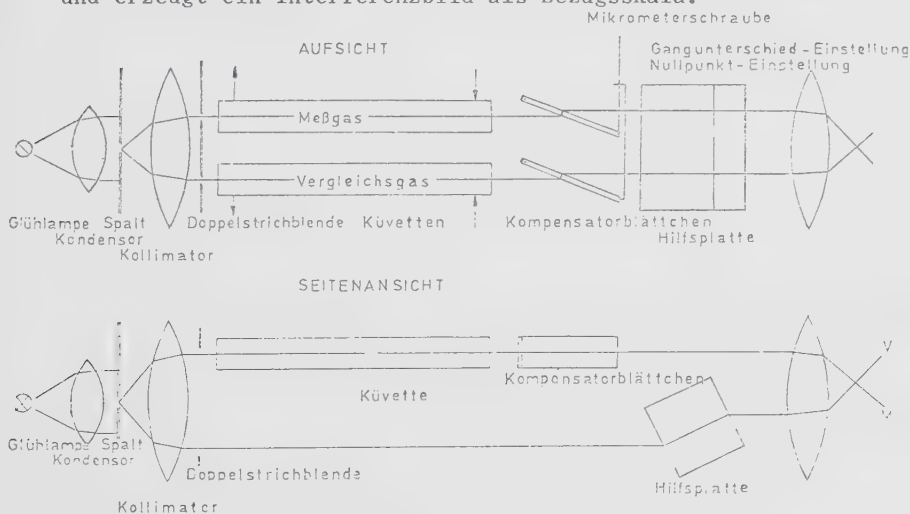


Abb. 8.24 Prinzipieller Aufbau des Interferometer

8.2.7.1 Einfluß der Retentionszeit und der Signalgröße auf die Variationsbreite

Eine Auftragung der Retentionszeit r_t als Funktion der Variationsbreite ($s/\bar{x}$) läßt keine direkte Abhängigkeit erkennen. (Abb. 8.25)

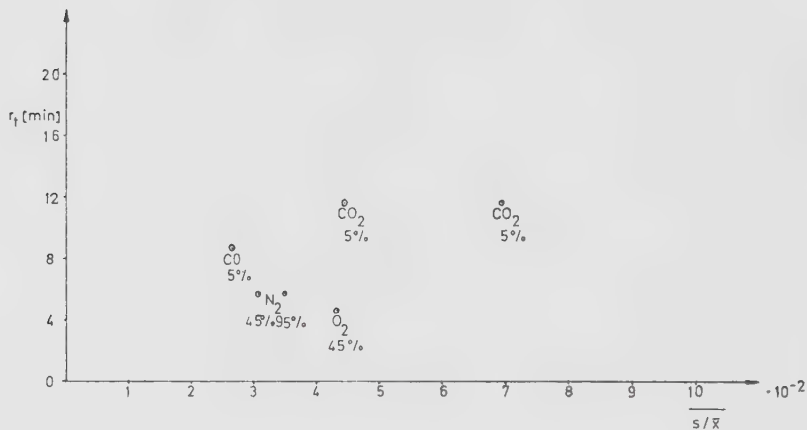


Abb. 8.25 Retentionszeit r_t als Funktion der mittleren Variationsbreite der einzelnen Komponenten (Schwerpunkt des betrachteten Konzentrationsbereichs in Vol%).

Trägt man nicht ($s/\bar{x}$) direkt auf, sondern $(s/\bar{x}) \cdot E$, wobei E den Abschwächfaktor des GC darstellt, so erhält man die Abb. 8.26

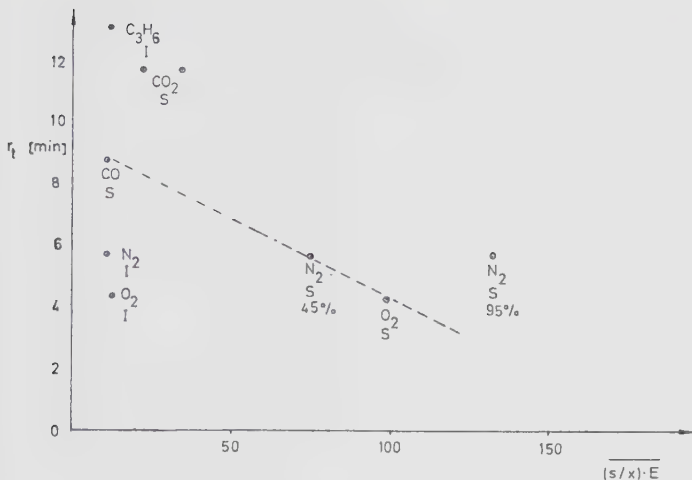


Abb. 8.26 Retentionszeit r_t als Funktion der modifizierten mittleren Variationsbreite.

Index S: Schreiber I: Integrator

Dieser Abbildung kann man entnehmen, daß der Kompensationschreiber (Texas-Servowriter II) offensichtlich erst bei längeren Retentionszeiten $r_t > 9$ min und den entsprechend breiteren Peaks in der Lage ist, dem Signal zu folgen.

Ferner scheint es eine Art untere Grenze für die modifizierte Variationsbreite $(s/\bar{x}) \cdot E$ zu geben, die auch beim Einsatz eines elektronischen Integrators nicht unterschritten werden kann. Da der Abschwächfaktor E proportional der Signalgröße x ist, sollte wegen $\bar{x} \cdot (s/\bar{x}) = \text{const.}$ die Standardabweichung konstant für die Gasanalysen sein.

Entsprechende Überlegungen wurden bei der Restmethanol-Bestimmung (Flüssigphase) angestellt. Wegen $\bar{x} \cdot (s/\bar{x}) = \text{const.}$, sollte x gegen $\bar{x}/s$ aufgetragen, eine Gerade ergeben Abb. 8.27

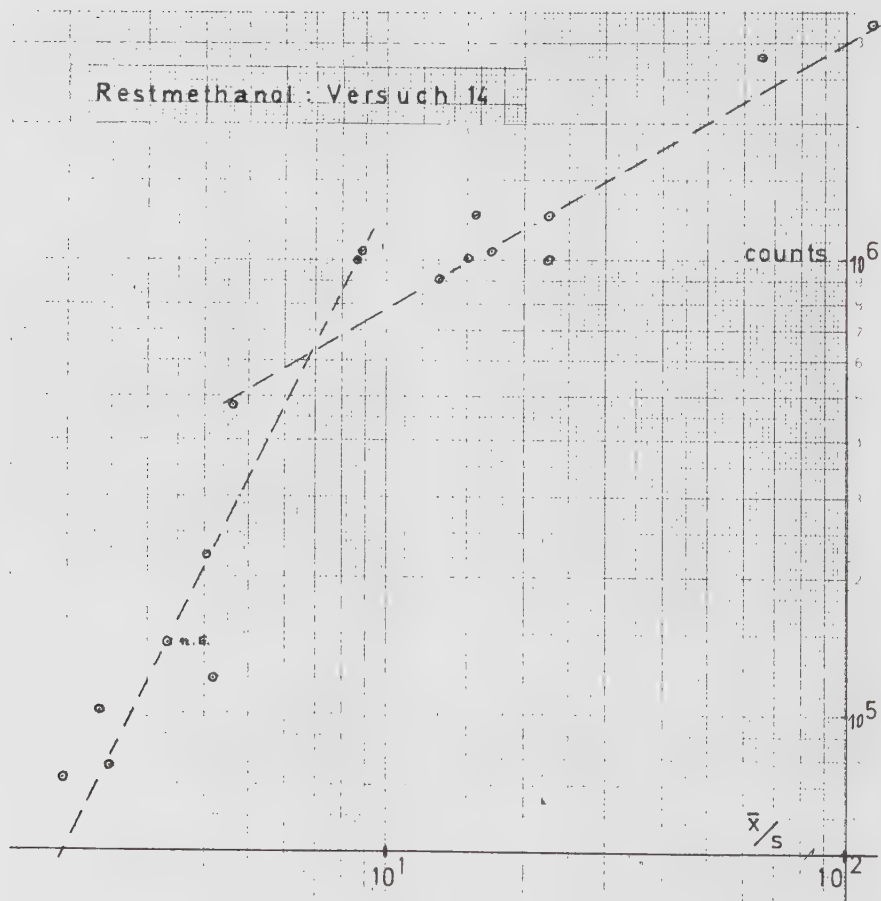


Abb. 8.27 Zählrate x als Funktion der reziproken Variationsbreite.

Überraschenderweise erhält man zwei Geradenabschnitte, die in eine x - s -Darstellung umgeformt werden Abb. 8.29

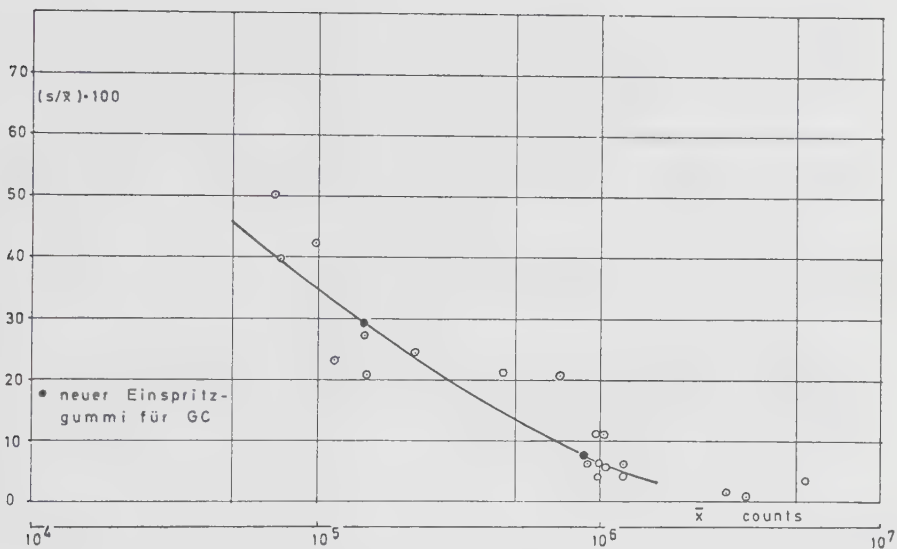


Abb. 8.28 Variationsbreite als Funktion des Meßsignals

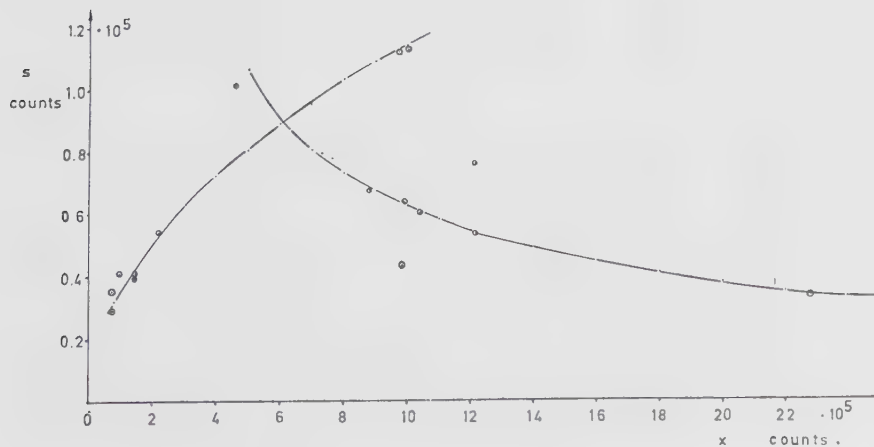


Abb. 8.29 Standardabweichung als Funktion des Meßsignals

Die maximale Standardabweichung beobachtet man im Bereich von $7 \cdot 10^5$ counts. Wäre die relative Standardabweichung = Variationsbreite konstant, so sollte man in der Abb. 8.29 eine Gerade aus dem Ursprung mit der Steigung m' beobachten. Dies ist offensichtlich nicht der Fall. Ab 10^6 counts sinkt die Variationsbreite $s/\bar{x}$ kontinuierlich ab und erreicht bei $3,4 \cdot 10^6$ ein Minimum mit 0,88 %, vgl. Abb. 8.28

8.2.7.2 Einfluß des Gasvordrucks am GPV

Der Gasdurchsatz durch das GPV unterscheidet sich beim Eichen und den Versuchen; deshalb wurde mit Preßluftanalysen die Abhängigkeit der Zählrate des Integrators von dem Gasdurchsatz untersucht.

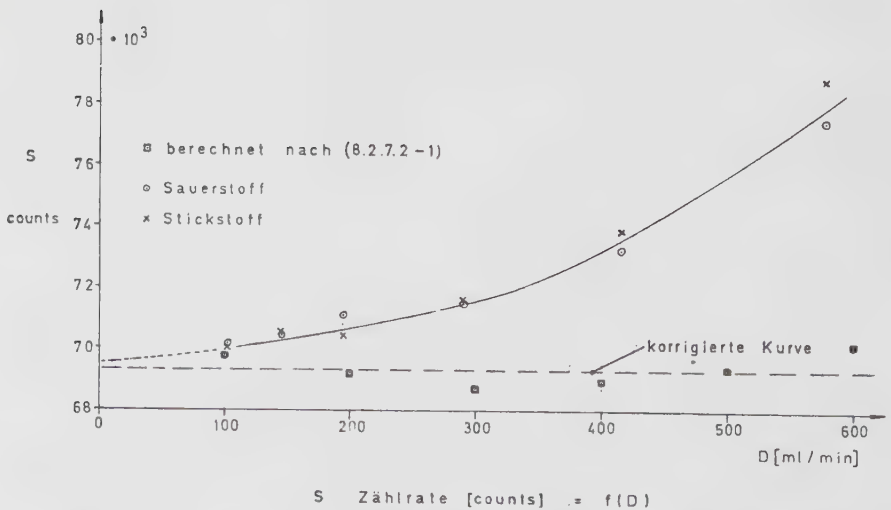


Abb. 8.30 Abhängigkeit der Integratorzählrate vom Durchsatz durch das GPV.

Durch Multiplikation mit dem empirischen Korrekturfaktor

$$F = \frac{1878 - \Delta P}{1852} \quad \Delta P : \text{ cm-Wassersäule} \quad (8.2.7.2-1)$$

kann - wie die gestrichelte Kurve zeigt - teilweise eine Korrektur vorgenommen werden. Um nicht zusätzlich den Druckverlust ΔP vor dem GPV beobachten zu müssen, wurde der Druckverlust am GPV und der Gasdurchsatz miteinander korreliert. Es gilt

$$\Delta P = 10 \cdot \left(\frac{D}{41.5} \right)^{1.1667}$$

ΔP : cm - Wassersäule
D : Durchsatz ml/min

Durch Einsetzen in (8.2.7.2-1) erhält man so

$$F = 1.01404 - 6.9925 \cdot 10^{-5} \cdot D^{1.1667} \quad (8.2.7.2-2)$$

Nimmt man einen Gasdurchsatz von 180 ml/min durch das GPV an, so ist die Zählrate um 1.6 % zu hoch.

Typische Schwankungen im Durchsatz von $\pm 10\%$ während eines Versuches, z.T. bedingt durch den Auswaschvorgang, führen zu einem zusätzlichen Fehler von $\pm 0.16\%$.

8.2.7.3 Einfluß der Temperaturprogrammierung des GC-Säulenofens auf die Variationsbreite der Analysenergebnisse

Da vermutet wurde, daß die Temperaturprogrammierung des GC-Säulenofens einen negativen Einfluß auf die Reproduzierbarkeit hat, wurden von der Gasphase mit dem konstanten Proben-schleifenvolumen des GPV und konstanter Methanolkonzentration (Kontrolle mit dem Interferometer) Analysen vorgenommen. Unter den Analysenbedingungen sinkt die Variationsbreite um 32 % von 8,2 % auf 5,6 % ab, wenn auf die Temperaturprogrammierung verzichtet wird.

8.3 Mathematischer Anhang (MA1)

8.3.1 Ableitung eines Porendiffusionskriteriums unter der Verwendung der Näherung von Yamanaka und Kubota [8.10]

Porenausnutzungsgrade sind für eine und mehrere Reaktionen definiert worden [8.11]. Im folgenden soll ein vereinfachtes Berechnungsverfahren für Porenausnutzungsgrade verwandt werden. Dieses Verfahren hat gegenüber dem klassischen Verfahren von Petersen [8.12] den Vorteil, daß es auf eine numerische Integration komplizierter dimensionsloser Reaktionsgeschwindigkeitsausdrücke verzichtet. Die für die Berechnung vorgenommene Approximation der Reaktionsgeschwindigkeit durch eine Taylor-Entwicklung ist für einen Versuchsreaktor stets ausreichend, wenn aus Gründen der Genauigkeit der Messung ein Porenausnutzungsgrad von eins angestrebt wird. Die Vorteile kommen dann besonders zum Tragen, wenn in einer Versuchsplanung Parametervariationen diskutiert werden und diese Rechnungen wiederholt durchgeführt werden müssen.

Werden in einem heterogen-katalytisch arbeitenden Reaktor unregelmäßig geformte Pellets eingesetzt so läßt sich nach (8.3-1) aus der geometrischen Oberfläche O_{geom} und dem Pelletvolumen V_{Pellet} ein Längenmaß $\tilde{R}$ erhalten, daß im Falle kugelförmiger Pellets mit $R_s/3$ identisch ist, d.h. jedem Maß $\tilde{R}$ läßt sich ein äquivalenter Kugelradius zuordnen.

$$\frac{V_{\text{Pellet}}}{O_{\text{geom}}} = \tilde{R} \quad \text{Kugel} \quad \frac{R_s}{3} \quad (8.3.-1)$$

Bei dem Ableiten der Beziehungen, die zu einem "Porendiffusionskriterium" führen sollen, wird ein isoliertes Katalysatorkorn vorausgesetzt. Im stationären Fall wird die durch Diffusion in eine Kugelschale hineindiffundierende Menge durch Reaktion abgebaut. Diese Bildungs- bzw. Umsetzungsgeschwindigkeit ist nach (8.3-2) mit der Reaktionsgeschwindigkeit r verbunden.

$$\tilde{r}_i(c_1, c_2, \dots, c_n, T) = v_i \cdot r(\xi, T) \quad (8.3-2)$$

Es gilt für eine Kugelelementschale eine Massenbilanz: [8.12]

$$\frac{1}{R^2} \cdot \frac{d}{dR} \left(R^2 \cdot \mathcal{D}_i \cdot \frac{dc_i}{dR} \right) + v_i \cdot \rho_p \cdot r(\xi, T) = 0 \quad (8.3-3)$$

und entsprechend eine Energiebilanz:

$$\frac{1}{R^2} \cdot \frac{d}{dR} \left(R^2 \cdot \lambda \cdot \frac{dT}{dR} \right) + \rho_p \cdot (-\Delta H) \cdot r(\xi, T) = 0 \quad (8.3-4)$$

mit den Randbedingungen:

$$R = R_s \quad T = T_s \quad \text{Index: } s : \text{Oberfläche}$$

$$c_i = c_{is}$$

$$R = 0 \quad \frac{dT}{dR} = 0$$

$$\frac{dc_i}{dR} = 0 \quad \frac{dc_i}{dR} = v_i \cdot \frac{d\xi}{dR} = 0 \quad (8.3-5)$$

Wird $\frac{dc_i}{dR}$ in (8.3-3) durch $v_i \cdot \frac{d\xi}{dR}$ ersetzt und anschließend von derselben Gleichung einer anderen Komponente $i \neq k$ subtrahiert, so erhält man (8.3-6)

$$\frac{d}{dR} \left(R^2 \cdot \mathcal{D}_k \cdot \frac{d\xi}{dR} \right) = \frac{d}{dR} \left(R^2 \cdot \mathcal{D}_i \cdot \frac{d\xi}{dR} \right) \quad (8.3-6)$$

und durch zweimalige Integration

$$\frac{v_i \xi}{v_k \xi} = \frac{c_i - c_{is}}{c_k - c_{ks}} = \mathcal{D}_k \cdot \frac{v_i}{v_k} \quad (8.3-7)$$

(8.3-7) hat zur Folge, daß bei dem Übergang zur Beschreibung mit Reaktionslaufzahlen die Diffusionskoeffizienten $\mathcal{D}_i$ als gleich für alle Komponenten vorausgesetzt werden, d.h. die Transportvorgänge für alle Komponenten gleich schnell ablaufen.

Die Gleichheit der Diffusionskoeffizienten ist im Bereich der Knudsen-Diffusion dann gegeben, wenn die Komponenten gleiche Molekularmasse haben. Im Bereich der molekularen Diffusion kann für die Diffusionskoeffizienten dann ein gleicher Wert vorausgesetzt werden, wenn die Wechselwirkung zwischen den Molekülen gleich Null sind [8.15] und wenn es sich nicht um unendlich verdünnte Komponenten eines Gemisches handelt. In sehr verdünnten Gemischen sind die Diffusionskoeffizienten von den sehr verdünnten Komponenten von einander verschieden, wohingegen die weniger verdünnten Komponenten gleiche Diffusionskoeffizienten haben [8.15]. Da das Interesse hier einem Kriterium gilt mit dem eine obere Schranke für den Partikelradius festgelegt werden kann, wird diejenige Komponente mit dem kleinsten bekannten effektiven Diffusionskoeffizienten ausgewählt und für die weiteren Berechnungen verwendet.

Dividiert man (8.3-4) durch $(-\Delta H)$, addiert diese Gleichung zu (8.3-3) unter Berücksichtigung von (8.3-5), so erhält man nach zweimaliger Integration

$$T - T_s = - \frac{(-\Delta H) \cdot D}{\lambda} \cdot (\xi - \xi_s) \quad (8.3-8)$$

Anschließend wird (8.3-3) nach dR differenziert und

$$\frac{2}{R} \cdot \frac{d\xi}{dR} + \frac{d^2\xi}{dR^2} + \frac{\rho_p \cdot r(\xi, T)}{D} = 0 \quad (8.3-9)$$

$r(\xi, T)$ durch eine Taylor-Entwicklung approximiert

$$r(\xi, T) = r(\xi_s, T_s) + r'_{cs}(\xi_s, T_s) [\xi - \xi_s] +$$

$$r'_{ts}(\xi_s, T_s) [T - T_s] \quad (8.3-10)$$

Dabei soll unter

$$r'_{cs}(\xi_s, T_s) = \left. \frac{\partial r(\xi, T)}{\partial \xi} \right|_s = \sum_{i=1}^N \frac{\partial r(c_i, T)}{\partial c_i} \cdot \left. \frac{dc_i}{d\xi} \right|_s = \sum_{i=1}^N \frac{\partial r(c_i, T)}{\partial c_i} \cdot v_i \quad (8.3-11)$$

und

$$r'_{ts} = \left. \frac{\partial r(\xi, T)}{\partial T} \right|_s = \frac{E}{R_g T_s^2} \cdot r(\xi, T) \quad (8.3-12)$$

verstanden werden. Hierbei wird in (8.3-12) ein Arrhenius'scher Ansatz für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten vorausgesetzt.

Nachdem die Temperaturdifferenz in (8.3-10) durch die Konzentrationsdifferenz entsprechend (8.3-8) ersetzt worden ist werden die ξ -haltigen Terme isoliert. Mit den Abkürzungen

$$\rho_p \cdot \left[\frac{r'_{cs}(\xi_s, T_s)}{D} - \frac{(-\Delta H)}{\lambda} \cdot r'_{ts}(\xi_s, T_s) \right] = B' \quad (8.3-13)$$

und

$$\rho_p \cdot \left[- \frac{r(\xi_s, T_s)}{D} + \frac{r'_{cs}(\xi_s, T_s)}{D} \xi_s - \frac{(-\Delta H) r'_{ts}(\xi_s, T_s)}{\lambda} \xi_s \right] = C' \quad (8.3-14)$$

erhält (8.3-9) die Form

$$\frac{d^2 \xi}{dR^2} + \frac{2}{R} \cdot \frac{d\xi}{dR} + B' \xi = C' \quad (8.3-15)$$

mit den Randbedingungen

$$\underline{R=0} \quad \frac{d\xi}{dR} = 0 \quad \underline{R=R_s} : \xi = \xi_s \quad (8.3-16)$$

Durch die Transformationsvorschrift

$$\begin{aligned} \tilde{\Lambda} &= \frac{\xi}{\xi_s} & d\tilde{\Lambda} &= \frac{1}{\xi_s} \cdot d\xi \\ \Omega &= \frac{R}{R_s} & d\Omega &= \frac{1}{R_s} \cdot dR \end{aligned} \quad (8.3-17)$$

läßt sich (8.3-15) umschreiben zu

$$\frac{d^2 \tilde{\Lambda}}{d\Omega^2} + \frac{2}{\Omega} \cdot \frac{d\tilde{\Lambda}}{d\Omega} + B \cdot \tilde{\Lambda} = C \quad (8.3-18)$$

dabei soll $B' \cdot R_s^2 = B$ und

$$\frac{C' \cdot R_s^2}{\xi_s} = C \quad (8.3-19)$$

sein.

Bei der Gleichung (8.3-18) handelt es sich um eine lineare nicht-homogene Differentialgleichung 2. Ordnung. Mit einer weiteren Transformationsvorschrift (8.3-20) läßt sie sich in eine homogene Differentialgleichung umformen

$$\begin{aligned} \Lambda &= B \tilde{\Lambda} - C \\ \Lambda' &= B \tilde{\Lambda}' \\ \Lambda'' &= B \tilde{\Lambda}'' \end{aligned} \quad (8.3-20)$$

$$\frac{d^2 \Lambda}{d\Omega^2} + \frac{2 \cdot d\Lambda}{\Omega \cdot d\Omega} + B \cdot \Lambda = 0 \quad (8.3-21)$$

Diese Gleichung läßt sich mit dem Ansatz (8.3-22) weiter vereinfachen zu (8.3-23)

$$\Lambda = \frac{u(\Omega)}{\Omega} \quad (8.3-22)$$

$$u'' + B u = 0 \quad (8.3-23)$$

Gleichung (8.3-23) kann mit dem Ansatz $u = e^{m\Omega}$ (8.3-24) gelöst werden.

$$u = A_1 e^{\sqrt{-B} \Omega} + A_2 e^{-\sqrt{-B} \Omega} \quad (8.3-24)$$

Die allgemeine Lösung für (8.3-23) und entsprechend für (8.3-21) lautet:

$$\Lambda = A_1 \frac{e^{\sqrt{-B} \Omega}}{\Omega} + A_2 \frac{e^{-\sqrt{-B} \Omega}}{\Omega} \quad (8.3-25)$$

Mit den beiden Randbedingungen $\Lambda'|_{\Omega=0}$ und $\tilde{\Lambda}|_{\Omega=1} = 1$ lassen sich die beiden Konstanten A_1, A_2 ermitteln.

$$\Lambda' = \frac{\sqrt{-B} \cdot (A_1 e^{\sqrt{-B} \Omega} - A_2 e^{-\sqrt{-B} \Omega})}{\Omega} - \frac{A_1 e^{\sqrt{-B} \Omega} + A_2 e^{-\sqrt{-B} \Omega}}{\Omega^2} \quad (8.3-26)$$

Die Schwierigkeiten, die sich beim Grenzübergang $\Omega \rightarrow 0$ in (8.3-26) ergeben, lassen sich durch Anwendung der 1' Hospital'schen Regel beheben und führen zu

$$\Lambda'(0) = \frac{(\sqrt{-B})^2 (A_1 e^0 + A_2 e^0)}{2} \stackrel{!}{=} 0 \quad (8.3-27)$$

$$\text{und} \quad A_1 = -A_2 \quad (8.3-28)$$

Mit der Gleichung (8.3-20) läßt sich die gegebene Randbedingung

$\tilde{\Lambda}|_{\Omega=1} = 1$ für (8.3-25) unter Berücksichtigung von (8.3-28) umformen zu

$$B \tilde{\Lambda} - C = A_1 \left(\frac{e^{\sqrt{-B} \Omega}}{\Omega} - \frac{e^{-\sqrt{-B} \Omega}}{\Omega} \right) \quad (8.3-29)$$

$$A_1 = -A_2 = \frac{B - C}{2 \operatorname{sh} \sqrt{-B}} \quad (8.3-30)$$

Zusammen mit (8.3-30) und (8.3-20) hat (8.3-25) und (8.3-26) die Form

$$\tilde{\lambda} = \frac{B-C}{B} \cdot \frac{1}{\Omega} \cdot \frac{\text{sh}(\sqrt{-B} \Omega)}{\sqrt{-B}} + \frac{C}{B} \quad (8.3-31)$$

$$\tilde{\lambda}' = \frac{(B-C) \cdot \sqrt{-B}}{B \cdot \Omega} \cdot \frac{\text{ch}(\sqrt{-B} \Omega)}{\text{sh} \sqrt{-B}} - \frac{(B-C) \cdot \text{sh}(\sqrt{-B} \Omega)}{\Omega^2 \cdot B \cdot \text{sh}(\sqrt{-B})} \quad (8.3-32)$$

$$\tilde{\lambda} \Big|_{\Omega=1} = \frac{(B-C) \cdot \sqrt{-B}}{B} \left(\frac{1}{\text{th} \sqrt{-B}} - \frac{1}{\sqrt{-B}} \right) \quad (8.3-33)$$

Die Differenz (B-C) läßt sich aus (8.3-13) und (8.3-14) berechnen und ergibt sich zu

$$B - C = \frac{\rho_p \cdot R_s^2 \cdot r(\xi_s, T_s)}{\xi_s \cdot D} = \frac{3 \cdot c_{is}}{\xi_s} \cdot h_{pp}^2 \quad (8.3-34)$$

Unter der Abkürzung h_{pp} soll der Thielemodul wie er im Petersen [8.12] definiert wurde (8.3-35) verstanden werden.

$$h_{pp} = \frac{V_p}{A_p} \sqrt{\frac{\rho_p \cdot k(T_s) \cdot g(c_{io}, \xi_s)}{D \cdot (c_{io} + v_i \cdot \xi_s)}} \quad (8.3-35)$$

Definiert man nun analog Yamanaka und Kubota [8.10] einen neuen Thielemodul h_{py} nach (8.3-36) drückt man $r(\xi_s, T_s)$ durch $f(h_{pp})$ aus, so läßt sich ein Zusammenhang

$$h_{py} = R_s \cdot \sqrt{-\rho_p \cdot \left[\frac{\sum_{i=1}^N \frac{\partial r(c_i, T)}{\partial c_i} \cdot v_i}{(c_{io} + v_i \xi_i) D} - \frac{E \cdot (-\Delta H) h_{pp}^2 \cdot g \cdot D \cdot (c_{io} + v_i \xi_s)}{R_s \cdot T_s^2 \cdot R_s^2 \cdot \rho_p \cdot \lambda} \right]} \quad (8.3-36)$$

zwischen dem Yamanaka-Thielemodul und dem Petersen-Thielemodul aufstellen (8.3-37)

$$h_{py}^2 = - \frac{R_s^2 \cdot \rho_p \cdot \sum_{i=1}^N v_i \frac{\partial r(c_i, T)}{\partial c_i}}{(c_{io} + v_i \cdot \xi_s) \cdot D} + \frac{(-\Delta H) \cdot E \cdot g \cdot D (c_{io} + v_i \cdot \xi_s)}{R_g \cdot T_s^2 \cdot \lambda} \cdot h_{pp}^2 \quad (8.3-37)$$

Läuft die betrachtete Reaktion ohne Reaktionswärme ab $(-\Delta H) = 0$, und beschränkt man sich dann noch zusätzlich auf Reaktionen 1. Ordnung so ist h_{py} und h_{pp} identisch. Dieser Fall ist von Yamanaka und Kubota [8.13] betrachtet worden. Da die Formel (8.3-37) für die weiteren Betrachtungen zu unhandlich ist, wird sie mit den Abkürzungen (8.3-30) zu (8.3-39) vereinfacht

$$\begin{aligned} - \frac{R_s^2 \cdot \rho_p \cdot \sum_{i=1}^N v_i \frac{\partial r(c_{is}, T_s)}{\partial c_i}}{(c_{io} + v_i \cdot \xi_s) \cdot D} &= F \\ + \frac{(-\Delta H) \cdot E \cdot g \cdot D \cdot (c_{io} + v_i \cdot \xi_s)}{R_g \cdot T_s^2 \cdot \lambda} &= G \end{aligned} \quad (8.3-38)$$

$$h_{py}^2 = F + G \cdot h_{pp}^2 \quad (8.3-39)$$

Mit den bisherigen Abkürzungen hat (8.3-33) die Form

$$\tilde{\chi}' \Big|_{\Omega=1} = \frac{-3 c_{is} \cdot h_{pp}^2}{\xi_s \cdot h_{py}} \cdot \left(\frac{1}{th(h_{py})} - \frac{1}{h_{py}} \right) \quad (8.3-40)$$

dies führt in der Definitionsgleichung des Porenausnutzungsgrades η für kugelförmige Teilchen nach Petersen [8.12] zu

$$\eta = \frac{-A_p \cdot D \cdot \frac{dc}{d\Omega} \Big|_{\Omega=1}}{V_p \cdot \rho_p \cdot V_p \cdot k(T_s) \cdot g(c_s)} = \frac{-1}{h_{pp}^2} \cdot \frac{d\tilde{\chi}}{d\Omega} = \frac{3c_{is}}{\xi_s} \cdot \frac{1}{h_{py}} \cdot \left(\frac{1}{th(h_{py})} - \frac{1}{h_{py}} \right) \quad (8.3-41)$$

Diese Formel läßt sich mit einem Potenzreihenansatz [8.14] für den $th(h_{py})$ weiter vereinfachen zu

$$\eta = \frac{3}{\xi_s} \cdot \frac{1}{h_{py}} \left(\frac{1}{h_{py}} + \frac{h_{py}}{3} - \frac{h_{py}^3}{45} - \frac{1}{h_{py}} \right) = \frac{c_{is}}{\xi_s} \left(1 - \frac{h_{py}^2}{15} \right) \quad (8.3-42)$$

Der Fehler dieser Approximation ist für h_{py} -Werte $< 1,0$ kleiner als 0,6 %. Auflösen nach h_{py}^2 liefert nach weiteren Umformungen

$$h_{py}^2 = 15 \cdot \left(1 - \frac{\eta \xi_s}{c_{is}} \right) \quad (8.3-43)$$

Wird diese Gleichung mit (8.3-36) in quadrierter Form gleichgesetzt, radiziert und nach R_s aufgelöst, so erhält man den gesuchten Zusammenhang. Mit dieser Gleichung läßt sich der maximal zulässige

Katalysatorkornradius bei einer Reaktion - beliebiger Reaktionskinetik - auch bei Nichtisothermie - abschätzen.

$$R_s = \sqrt{\frac{15 \cdot \left(\frac{\eta \cdot \xi_s}{c_{is}} - 1 \right)}{\rho_p \left[\frac{\sum v_i \cdot \frac{\partial r(c_i, T)}{\partial c_i}}{c_{is} \cdot D} \mid c_{is} - \frac{(-\Delta H) \cdot E \cdot r(\xi_s, T_s)}{R_s \cdot T_s^2} \right]}} \quad (8.3-44)$$

Der Porenausnutzungsgrad η stellt das Verhältnis einer gemittelten tatsächlich vorhandenen Reaktionsgeschwindigkeit zu einer unter Oberflächenbedingungen ablaufenden Reaktionsgeschwindigkeit dar. Aus diesem Grund läßt sich ein Zusammenhang zwischen der relativen Genauigkeit einer Reaktionsgeschwindigkeitsangabe und dem Porenausnutzungsgrad η aufstellen.

$$r(\xi, T)_{\substack{\text{diffusionsgehemmt} \\ \text{"real"} \\ (r_D)}} = \eta \cdot r(\xi, T)_{\substack{\text{nicht diffusions-} \\ \text{gehemmt} \\ \text{"ideal"} \\ (\dot{r}_{n \cdot D})}}$$

$$(1 - \eta) = \frac{r_{n \cdot D} - r_D}{r_{n \cdot D}} = L \Delta r$$

$$1 - L \Delta r = \eta \quad (8.3-45)$$

Versuchsprotokoll

(MA2)

Versuchsnummer: 14 Versuchspunkt: 17 Datum: 13.2.74.

Versuchsdaten

Raumtemperatur: 21.6°C Barometerstand: 725.0 Torr
Barometertemperatur: 23.5°C

Kühlwassertemperatur: 14.4°C Zeit f. Probeentnahme: 15 min

Waschwassermenge: Eingang: 25.3 g Ausgang: 52.3 g

Interferometrischer Gangunterschied: 113

Uhrzeit der Probe-Entn.: 19⁴⁰ - 19⁵⁵ Mittlerer Zeitpunkt: 19^{47.5}

Zeitverschiebung: 21 min Katalysatormasse: 0.96892 g

Reaktortemperatur: 354.6°C N₂/O₂-Verhältnis: 20.42

Gasdurchsatz//Überdruck-Sättiger

Eingang: 182.9 ml/min // 179 cm WS

Ausgang: 170.1 ml/min // 184 cm WS

Formaldehydmenge: 3.4921 mg (10 ml)

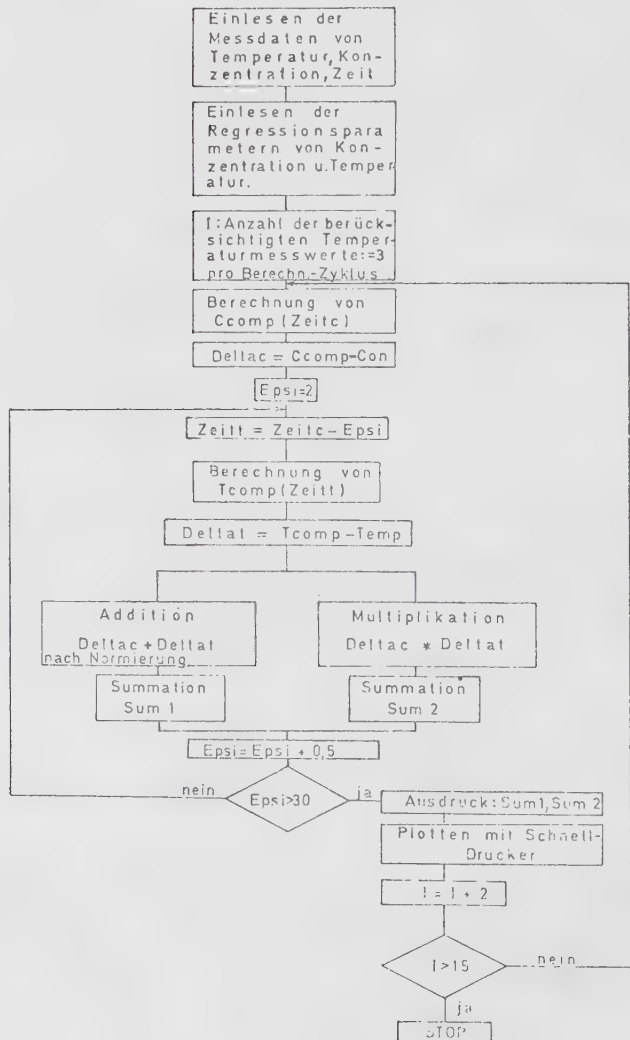
Gasanalyse	Eingang	Ausgang(gemessen)		Ausgang (interpoliert)
Counts		Faktor Gc 0.2929 6.Gc	Faktor Gc 0.7031 7.Gc	
O ₂	68422	63724	57032	63415
N ₂	283762	280308	271792	279914
CO	-	-	-	-
CO ₂	-	614	678	659
CH ₂ O	-	-	-	17.887 mg
CH ₃ OH	2916004	-	-	114176
DMA	-	-	-	-

Auswertung-Rechenergebnisse

mmol/ml	Eingang(gemessen)	Ausgang(berechnet)	Ausgang(gemessen)
O ₂	0.007663	0.007127	0.006982
N ₂	0.030961	0.030961	0.030025
CO	-	-	-
CO ₂	-	0.000189	0.000163
CH ₂ O	-	0.000506	0.000452
CH ₃ OH	0.000667	-0.000028	0.000056
DMA	-	-	-
		Reaktion I	Reaktion II
Reaktionslaufzahlen mmol/ml		1.7683·10 ⁻²	4.8115·10 ⁻³
Reaktionsgeschwindigkeit mmol s ⁻¹ g ⁻¹ _{Kat}		2.3768·10 ⁻³	6.0955·10 ⁻⁴

8.4 Programmablaufschemata

8.4.1 Ablaufschema der Berechnung zur Bestimmung der Zeitverschiebung von Gasphase (GC-Ausgang) und Flüssigphase (Auswäscher-Ausgang) aus stochastischen Temperaturaufzeichnungen und Konzentrationsbestimmungen.



Literatur zu Kapitel 8

- 8.1 Brauer H., - Stoffaustausch
Verlag Sauerländer Aarau (1971)
- 8.2 Ruckenstein E., Int.J.Heat Mass Transfer 10,
(1967), 1785-92
- 8.3 Schmidt-Traub H., Instationärer Stoffaustausch
zwischen fluiden Kugeln und ihrer Umgebung.
Studienarbeit am Inst.f.Verfahrenstechnik der TU
Berlin, Zitiert nach [8.1]
- 8.4 Siemes W., CIT 26 (1954), 479-496
- 8.5 Frank W., CIT 11 (1967), 683-688
- 8.6 Hütte I., Theoretische Grundlagen
W. Ernst - Berlin (1955) 28. Aufl. S. 2
- 8.7 Ullmanns Encyklopädie der techn. Chemie
Band 12, S. 398 Urban-Schwarzenberg-München, Berlin
(1968) 3. Auflage
- 8.8 Walker J.F., Formaldehyde
Reinhold Publishing Corporation - New York -
(1964) S. 470
- 8.9 Walker J.F., Formaldehyde - dito - S. 486
- 8.10 Hiroshi Kubota, Joko Jamanaka
J. of Chemical Engineering of Japan 2 (1969), 238-240
- 8.11 Rutherford Aris - The mathematical theory of diffusion
and reaction in permeable catalysts.
Clarendon Press - Oxford (1975), Vol. I

- 8.12 Eugene E. Petersen - Chemical Reaction Analysis -
Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J.
(1965) S. 66
- 8.13 Hiroshi Kubota, Yoko Yamanaka und I.G. Dalla Lana
J.Chem. Engng. of Japan 2 (1968), 71-75
- 8.14 Bronstein J., Semendjaev K.,
Taschenbuch der Mathematik
Frankfurt/M. - H. Deutsch (1965), XIII, 5. Aufl.
- 8.15 Toor, H.L., Arnold K.R.,
I. u. EC. Fundamentals 4 (1965), 363-364

a_i	:	: Modellparameter. ($i = 1 \dots 7$)
a	:	: Integrationsgrenze.
a	:	: Proportionalitätskonstante.
	//	auch in der Form mit Indices.
A	:	: Punktbezeichnung.
A	:	: Blasenabschnürzeit.
A	:	: Bezeichnung einer Komponente.
A	:	: Abkürzung für Term.
	//	auch in der Form mit Indices.
$\underline{A}$	:	: Koeffizientenmatrix.
$(x)A(t)$	:	: absolute Konzentrationsveränderung an der Stelle x .
$\begin{matrix} (y) \\ (x) \end{matrix} A$	:	: absolute Konzentrationsveränderung an der Stelle x beim y -ten Umlauf.
$\bar{A}$	:	: mittlere absolute Konzentrationsveränderung.
A_1, A_2	:	: Integrationskonstanten.
$\underline{A}_S$	:	: reduzierte Koeffizientenmatrix.
b	:	: Integrationsgrenzen.
b	:	: Proportionalitätskonstante.
b_K	:	: Differenz von interferometrischen Gangunterschieden.
b_N	:	: Differenz von interferometrischen Gangunterschieden.
$\underline{B}$	:	: Bewertungsvektor für die Wasserbildung.
B	:	: Abkürzung eines Terms.
	//	auch in der Form : ' $i_1 i_1$ ' .
c	:	: Konzentration
	//	$i(x)$: Konzentration der Komponente i an der Stelle x . // $i_1 i_2$: Konzentrationsniveaus. // $*$; $**$: Konzentrationsniveaus. // i_0 : Eingangskonzentration einer Komponente in einem Integralreaktor. // i_0 : Summe der Eingangskonzentrationen eines Mehrkomponenten - Gemisches. // i : Konzentration der Komponente i in die Phase j . // i : Sättiger: Methanol-Gasphasenkonzentration-Sättiger. // $i(t)$: zeitlicher Konzentrationsverlauf. // $i(s)$: Konzentrationswert im stationären Zustand.
Δc	:	: Konzentrationsdifferenz
C	:	: Abkürzung für Term.
	//	auch als Bezeichnung einer Komponente verwendet.
CF	:	: Flüssigphasenkonzentration. (mmol/ml).

CFI	:	:	Flüssigphasenkonzentration - indirekt gemessen-(mg/ml).
CFMI	:	:	Flüssigphasenkonzentration - indirekt gemessen-(mmol/ml).
CFM	:	:	Flüssigphasenkonzentration - (mmol/ml).
CG	:	:	Gasphasenkonzentration.(mg/ml).
CGM	:	:	Gasphasenkonzentration (mmol/ml).
C_p	:	:	spezifische Wärme.
// : bezogen auf kg.//^: bezogen auf mol.			
d	:	:	Blasendurchmesser.
d_p	:	:	Partikeldurchmesser
d_t	:	:	Rohrdurchmesser.
dm_m	:	:	molare Massendifferenz.
D	:	:	Fluiddurchsatz.
// _(x) : Durchsatz gemessen an der Stelle x.//^-: mittlerer Durchsatz.//			
//^*: wahrer Gasdurchsatz.			
DGPV	:	:	Durchsatz durch das Gasprobenventil.
ΔD	:	:	Durchsatzdifferenz.
D	:	:	effektiver Diffusionskoeffizient.
// _M :molekularer Diffusionskoeffizient.// ⁽¹⁾ ₁₂ : binärer Diffusionskoeffizient			
der Komponente(1) in die Komponente(2) in die Phase(1)(hochgestellter Index.).			
E	:	:	Punktbezeichnung.
E	:	:	Abschwächfaktor.
E	:	:	Aktivierungsenergie.
// _{1,2} : der Haupt- bzw. der Nebenreaktion.			
E	:	:	Extinktion.
E'	:	:	modifizierte Aktivierungsenergie.
EM	:	:	Punktbezeichnung.
f_j	:	:	Abkürzung einer Differentialgleichung.
$f(s)$	:	:	Laplacetransformierte Funktion.
F	:	:	Faktor
// auch Abkürzung für Term.			
$\tilde{F}, \tilde{\tilde{F}}, \tilde{\tilde{\tilde{F}}}$	:	:	Bewertungsfunktion eines Einzelimpulses und deren Ableitungen.(mit Reaktion).
$F, \dot{F}, \ddot{F}$	:	:	Bewertungsfunktion eines Einzelimpulses und deren Ableitungen.(ohne Reaktion).
$F(t)$	:	:	Übergangsfunktion.
F	:	:	Masse einer Flüssigphasen-Probe.

$F(R)$	:	:	Korrektur-Term.
F_{Om1}	:	:	Fourier-Zahl der Masse.
F_t	:	:	Integratorzählrate.
$\underline{g}$	:	:	Massenbruch.
$\hat{\underline{g}}$	:	:	normierter Massenbruch.
$\underline{g}$	:	:	Erdbeschleunigung.
G	:	:	Querschnittsbelastung.
GL	:	:	Gaslöslichkeit.
GPV	:	:	Gasprobenventil
h	:	:	interferometrische Streifenzahl.
h	:	:	Abstand zur Grundplatte.
h_{pp}	:	:	Thielemodul analog Petersen.
h_{py}	:	:	Thielemodul analog Yamanaka.
h_S	:	:	Streifenzahl einer interferometrischen Sprungstelle.
h	:	:	Wärmeübertragungskoeffizient.
$\Delta H_{R,j}$	:	:	Reaktionsenthalpie.
	//	j	Reaktionsenthalpie.// : Reaktionsenthalpie.
H	:	:	modifizierter Henry-Koeffizient.
i	:	:	Index : Komponente i.
i	:	:	interferometrische Gangunterschied.
	//	$\underline{g}_1$	interferometrischer Gangunterschied entsprechend dem Gleichgewichts-
	dampfdruck.//	*	interferometrischer Gangunterschied Gaskühler-Eingang.
$\underline{I}$	:	:	Einheitsmatrix.
j_x	:	:	J-Faktor.
	//	$\underline{h}$	J-Faktor für Wärmetransport.// $\underline{k}$: J-Faktor für Stofftransport.
J	:	:	Abkürzung für Term.
$\underline{J}$	:	:	Vektor der J-Werte.
J	:	:	Magnetspulenstrom.
	//	:	Magnetspulenstrom am Betriebspunkt.// $\underline{max.exp.}$: maximal zulässiger
	Magnetspulenstrom.//	$\underline{max.theor.}$	Magnetspulenstrom, der aufgrund eines
	Simulationsversuches	gefordert wird.	
$\underline{J}$	:	:	Halbinverse einer nicht quadratischen Koeffizientenmatrix.

k : : Reaktionsgeschwindigkeitskonstante.
 // ϕ : Stoßfaktor. // k_1 : Reaktionsgeschwindigkeitskonstante eines Gesetzes
 1.ter Ordnung.
 k_g : : Stofftransport - Koeffizient.
 $\tilde{K}$: : Abkürzung für Term.
 K : : Anzahl der Reaktionen.
 K_j : : Adsorptionskonstante
 K : : molares Fassungsvermögen des Kreislaufreaktors.

 l : : Kuvettenlänge.
 L : : Längenmaß.
 // *:Reaktorlängenmaß definiert nach(2.9.2-14). // L_{max} :Reaktorlängen-
 maß mit Maximum in der Fehlerbewertungsfunktion.
 $\mathcal{L}$: : Laplace Transformierte.
 L^{***} : : Vorgegebener Grenzwert .
 // L_{ac} : minimale Konzentrationsdifferenz, die zur Unterscheidung zweier
 Konzentrationsniveaus notwendig ist. // L_m : Massenverhältnis des gespeicherten
 Störpulses vom Zeitpunkt t_1 und t_2 . // $L\Delta\xi$: relative zulässige Differenz
 der Reaktionslaufzahlen. // $L\Delta V_R$: relative zulässige Reaktorvolumendifferenz.
 // $L\Delta T$: relative Genauigkeit der Temperatur-Messung. // $L\Delta U$: minimale Umsatz-
 gradifferenz, die durch analytische Methoden erkannt werden kann. // $L\Delta r$:
 relative Genauigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit. // $L\Delta r^*$: vorgegebene re-
 lative Genauigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit. // $L\Delta r$: Abbruchfehler einer
 Taylorreihen-Entwicklung. // $L(F(\Psi^*, Z)/F(\Psi^*, Z))$: Verhältnis von Änderungsge-
 schwindigkeiten. des Zeitpunktes t_1 und t_2 .
 ΔL : : Längenausdehnung.

 m : : Steigung
 $m_{D,0}$: : Gesamtmasse des Störpulses an der Stelle (0).
 m_E : : Masse eines einzelnen Störpulses.
 m_{Fdg} : : Matrix der Massen einer Flüssigkeitsprobe-direkt gemessen-
 (Gramm).
 m_{Fdm} : : dito (mol)
 m_{Ffig} : : Matrix der Massen einer Flüssigkeitsprobe-indirekt gemessen-
 (Gramm).
 m_{FIn} : : dito (mol)
 m_{Gdg} : : Matrix der Massen einer Gasprobe-direkt gemessen -
 (Gramm)
 m_{Gdm} : : dito (mol)
 $m_{Kat,min}$: : minimale Katalysatormasse.
 m_m : : Gesamtmasse (Ausgang)
 $m_{m(0)}$: : Gesamtmasse (Eingang)

m_S	:	: gespeicherte Masse eines Störimpulses.
m_S	:	: Speichergeschwindigkeit.
M	:	: Molekularmasse.
M	:	: mittlere Molekularmasse eines Gemisches.
M	:	: Punktbezeichnung.
m	:	: Anzahl der Kessel im Zweig M 1.
m_{Kat}	:	: Katalysatormasse.
	//	Kat, min : minimale Katalysatormasse.
m	:	: Modellparameter.
n	:	: Reaktionsordnung.
n	:	: Anzahl der Kessel in einer Rührkesselkaskade.
n	:	: Steigung.
n	:	: Gesamt molstrom.
n	:	: Anzahl der Blasen pro Zeit.
n_i	:	: Molstrom der Komponenten i.
n_i	:	: Brechungsindex der Komponente i.
n_i	:	: Dispersion der Komponenten i.
n	:	: Modellparameter.
N	:	: Anzahl der Komponenten.
$\underline{N}$	:	: Matrix der stöchiometrischen Koeffizienten.
o	:	: Achsenabschnitt.
$O_{geom.}$	:	: geometrische Oberfläche.
O_s	:	: spezifische Oberfläche.
O	:	: Ostwaldscher Löslichkeitskoeffizient.
O_1, O_2	:	: Terme des Ostwaldschen Löslichkeitskoeffizienten.
O_B	:	: Oberfläche Blase.
(0)	:	: Bezeichnung des Punktes (0).
P	:	: Steigung
p	:	: Index : Phasengrenze.
P	:	: Druck.
//Luft:Luftdruck.// i :Überdruck gegenüber Luftdruck in dem Kreis-		
laufreaktor.// i : Dampfdruck der Komponente i.// o : Kapillardruck.		

ΔP : : Druckdifferenz.
 // Über: Überdruck vor Sättiger. // Ges.: Gesamtdruck. // j : Druckverlust verursacht durch die j -te Reaktion. // Q : Druckverlust bei maximal zulässigem Reaktorquerschnitt. // max.: maximaler zulässiger Druckverlust.
 // : Gesamtdruck. // : Gegendruck.

q : : Achsenabschnitt
 q : : Modellparameter.
 q : 2.10 : Zeit gerechnet vom Impulsende in t - Einheiten.
 // *: Bezugszeit in einem Einschwingkriterium. // **: Zeitpunkt bestimmt aus Einschwingkriterium.

Q : : Querschnitt.
 // $1,2$: mittlerer Querschnitt in den Teilvolumina V_1 und V_2 . // Z : maximal zulässiger Reaktorquerschnitt. // : Reaktorquerschnitt (Eichkurve).

R_g : : Allgemeine Gaskonstante.
 R_B : : Blasenradius.
 $\tilde{R}_B$: (8.1.4.1.-5): modifizierter Blasenradius.
 R_D : : Düsenradius
 $\tilde{R}_D$: (8.1.4.1.-5) : modifizierter Düsenradius.
 R^* : : Radius der engsten aktiven Pore.
 Re : : Reynold-Zahl
 R : (8.3.-1) : Längenmaßverhältnis.
 R_s : : äquivalenter Kugelradius.
 Re' : : modifizierte Reynold-Zahl
 R_P : : Radius des Katalysatorkorns.
 $r(x)$: : Reaktionsgeschwindigkeit an der Stelle x .
 // Δr : Differenz der Reaktionsgeschwindigkeiten. // *: wahre Reaktionsgeschwindigkeit. // $1,2$: Reaktionsgeschwindigkeit in den Teilvolumina V_1 und V_2 .
 // : stationäre Reaktionsgeschwindigkeit. // $\tilde{r}$: Bildungs- und Umsetzungs geschwindigkeit. // $T + \Delta T$: Reaktionsgeschwindigkeit bei der Temperatur $T + \Delta T$.
 // T : Reaktionsgeschwindigkeit bei der Temperatur T .

r'_{cs} : : Ableitung des Reaktionsgeschwindigkeitsgesetzes nach der Reaktionslaufzahl. (Oberfläche).
 r'_{ts} : : Ableitung des Reaktionsgeschwindigkeitsgesetzes nach der Temperatur. (Oberfläche).
 $r'_{j\sum 1}$: : Ableitung des Reaktionsgeschwindigkeitsgesetzes nach den Reaktionslaufzahlen bei Vorliegen von mehreren Reaktionen.
 r'_{jT} : : Ableitung des j -ten Reaktionsgeschwindigkeitsgesetzes nach der Temperatur.
 $r_{\xi, iso}$: : Ableitung des Reaktionsgeschwindigkeitsgesetzes nach der Reaktionslaufzahl. (isotherme Reaktionsbedingungen).

$r_{\xi, \text{adi.}}$	:	:	Ableitung des Reaktionsgeschwindigkeitsgesetzes nach der Reaktionslaufzahl. (adiabatische Reaktionsbedingungen).
$r'(\xi)$	:	:	1. Ableitung des Reaktionsgeschwindigkeitsgesetzes nach der Reaktionslaufzahl.
$r''(\xi)$	:	:	2. Ableitung des Reaktionsgeschwindigkeitsgesetzes nach der Reaktionslaufzahl.
$\Delta r/r$	:	:	relative Reaktionsgeschwindigkeitsdifferenz.
R_{μ}	:	:	mittlerer Frittenporenradius.
$r_{T, \text{iso}}$	:	:	Ableitung des Reaktionsgeschwindigkeitsgesetzes nach der Temperatur. (isotherme Reaktionsbedingungen).
$r_{T, \text{adi.}}$	:	:	Ableitung des Reaktionsgeschwindigkeitsgesetzes nach der Temperatur. (adiabatische Reaktionsbedingungen).
s	:	:	Index : Oberfläche
s	:	2.10	Laplace-Variable.
s	:	:	Stichprobenvarianz.
$s/\bar{x}$	:	:	Variationsbreite.
S	:	(2.10-62)	Abkürzung für Term.
S_m	:	:	Summe der Massen (Ausgang
$S_m(0)$	:	:	Summe der Massen (Eingang)
S_{dm}_m	:	:	Summe der Differenz der Massen zwischen Eingang und Ausgang.
S_y	:	:	Summe der bewerteten Molenbrüche.
t	:	8.1.4.1.	Zeit.
t	:	8.1.4.2	Temperatur in Grad Celsius.
T	:	:	Temperatur.
	//	(x)	absolute Temperatur an der Stelle x. // absolute Bezugstemperatur.
	//	$_0$	Bezugstemperatur. // $_s$: Oberflächentemperatur. // $_B$: Temperatur Bulk.
	//	*	Flüssigphasentemperatur. s. 7.2. // : Raumtemperatur absolut s. 8.1.4.
	//	ΔT	Temperaturdifferenz. // $\Delta T_{\text{adi.}}$: adiabatische Temperaturdifferenz der j-ten Reaktion. // ΔT_w : Wärmeabfuhr-Term s. (2.3-20). // $_{\infty}$: Temperatur zur Zeit $t = \infty$.
t_{Imp}	:	2.10	Impulsdauer.
t_u	:	2.10	Umlaufzeit eines nicht ausgeschleusten Moleküls. // $_{1,2}$: Teilumlauftzeiten entsprechend definiert.
t_u	:	5.2.2	Verzugszeit
	//	$_{1,2}$	Verzugszeit für die Temperatur der Äthanolfüllung bzw. der Temperatur der Aktivkohleschicht.
t_E	:	2.10	Echtzeit

U : 2.1 : Umsatzgrad.
 //(x):Umsatzgrad an der Stelle x.// U:Umsatzgraddifferenz.
 u(t) : 2.10 : relative Überhöhung.
 //u :mittlere relative Überhöhung.
 u(t,z) : : Einheitssprungfunktion.
 u : 8.1.4.1 : normierter Blasenradius.
 //max.:maximaler normierter Blasenradius.// :kleinster normierter Blasen-
 radius der aktiven Poren.
 u : (8.3-22) : transformierte dimensionslose Reaktionslaufzahl.

 v : : Strömungsgeschwindigkeit.
 //1;2 : Strömungsgeschwindigkeit im Teilvolumen 1 bzw. 2 .
 V_{mol} : : Molvolumen
 V_M : : quasistatisches Blasenvolumen.
 V_B : : Blasenvolumen.
 //B,F:Blasenvolumen erzeugt mit Fritte.//Blase:Blasenvolumen.
 V_{Pellet} : : Volumen eines Pellets.
 VB(c_i) : 2.1 : Variationsbreite.
 V : : Volumen.
 //R:Reaktorvolumen.//*:vorgegebenes Apparatvolumen.//R_{min}:minimales
 Reaktorvolumen.// ,max. : maximal zulässiges Reaktorvolumen.//R_{max1};R_{max2};R_{1,2};
 1;2 ;R₁;R₂ : Bezeichnungen für Teilvolumina.//i:vorgegebene Volumina
 eines Integralreaktors.//v_E:einzelnes Kesselvolumen einer Rühr-
 kesselskaskade.//*:aktives Volumen eines heterogenen Kreislaufreaktors.
 //G:Apparatvolumen eines Kreislaufreaktors.// V:Volumendifferenz.

 w(z) : (2.10-39) : Ableitung des Reaktionsgeschwindigkeitsgesetzes nach der
 Reaktionslaufzahl.//*:modifizierte Ableitung s.(2.10-75).//':modifizierte
 Ableitung s.(2.10-54).

 x : 8.1.4.2 : Ortsangabe.
 x : : Meßsignal.
 //(τ₀): Meßsignal zum Zeitpunkt τ₀.
 x : 8.1.4.2 : Ortsangabe.
 x : : Molenbruch.
 //i:Molenbruch der Komponenten i.//_:Molenbruchvektor.//i:Molenbruch des
 Meßgases vgl.(6.2.4-5) mit Methanol.
 x̂_i : : Parameter.

y(t,z)	:(2.10.-38)	: Differenz von Reaktionslaufzahlen s.(2.10-35).
Y	:(2.10-41)	: Laplacetransformierte Funktion.
y	:(7.2.8-4)	: bewerteter Molenbruch
y	: 7.6	: Abkürzung für den Partialdruck einzelner Komponenten.
Z	: 2.3 ; 7.6	: Zielfunktion
Z	: 2.9	: Fehlerbewertungsfunktion.
// ₀ : Fehlerbewertungsfunktion an der Stelle x= 0.// (L): Fehlerbewertungs-		
funktion als Funktion der Reaktorlänge.// (x): Fehlerbewertungsfunktion an		
der Stelle x.// Z'(x) :Ableitung der Fehlerbewertungsfunktion nach dem		
Ort.// Z _h :homogene Lösung der Fehlerbewertungsfunktion.// Z _p :partikuläre		
Lösung der Fehlerbewertungsfunktion.// Z' _p :Ableitung der partikulären Lös-		
ung nach dem Ort.		
z	: 2.10	: Ortskoordinate
Z	: 2.10	: modifiziertes Kreislaufverhältnis = $\frac{\varphi}{\varphi + 1}$
Z	: 7.2	: Zeitdauer der Probenentnahme (Flüssigphase)
Z	: 8.1.4.1	: Anzahl von Poren.
// _{aktiv} :Anzahl der aktiven Poren.// _G :Anzahl aller Poren.		

Griechische Symbole.

α	:	:	relative Anzeigempfindlichkeit.
β_i	:	:	Modellparameter.
β_i^j	:	:	Stoffdurchgangskoeffizient der Komponente i in der Phase j
γ	:	:	Modellparameter.
Γ	:	:	Substanzspezifische Dispersion.
δ	:	:	Grenzschichtdicke.
ϵ	:	:	absoluter Fehler der Reaktionslaufzahl und/bzw. Fehler in der Konzentrationsbestimmung.
η_{Film}	:	:	Filmwirkungsgrad.
η_{Pore}	:	:	Porenausnutzungsgrad.
κ	:	:	Normierungsfaktor.
κ	:	:	apparative Konstante.
λ	:	:	Wärmeleitfähigkeit.
λ	:	:	Ostwald'scher Löslichkeitskoeffizient.
λ	:	:	extensive Reaktionslaufzahl.
Λ	:	:	Konstante.
$\tilde{\Lambda}$	:	:	dimensionslose Reaktionslaufzahl.
//	:	:	modifizierte dimensionslose Reaktionslaufzahl.
μ	:	:	dynamische Zähigkeit.
ρ	:	:	Dichte.
// ρ_i^j	:	:	Dichte des Stoffes i in der Phase j.
// ρ_{iPo}^j	:	:	Partialdichte der Komponente i in der Phase j an der Phasengrenze zur Zeit $t=0$ bzw. $t=\infty$.
// ρ_G	:	:	Gasdichte.
// ρ_F	:	:	Flüssigkeitsdichte.
// ρ_{Ges}	:	:	Gesamtdichte.
// ρ_i	:	:	Partialdichte.
// $\rho_{i,\text{relativ}}$	:	:	relative Partialdichte.
// ρ_{Kat}	:	:	Katalysatordichte.
v_{ij}	:	:	stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i der j-ten Reaktion.
$\bar{v}_j$	:	:	Summe der stöchiometrischen Koeffizienten einer Reaktion j.
E	:	:	intensive Reaktionslaufzahl.
// E_x^y	:	:	Reaktionslaufzahl an der Stelle x beim y-ten Umlauf.
// $E^{\wedge}$	:	:	Reaktionslaufzahl bezogen auf Punkt E.
// E'	:	:	intensive dimensionslose Reaktionslaufzahl.
// E''	:	:	intensive Reaktionslaufzahl (mol/Masseneinheit).
ΔE	:	:	Reaktionslaufzahldifferenz.
// ΔE_x^y	:	:	Reaktionslaufzahldifferenz an der Stelle x beim y-ten Umlauf.
// ΔE_{jB}	:	:	Reaktionslaufzahldifferenz - Bulk.
// ΔE_{js}	:	:	Reaktionslaufzahldifferenz - Oberfläche.

σ	:	:	Oberflächenspannung.
σ	:	:	Standardabweichung.
τ	:	:	Zeit.
τ_o	:	:	Einsetzzeitpunkt eines Vorganges.
τ_k	:	:	Kontaktzeit.
τ_r	:	:	: auch reziproker Durchsatz.
τ_x	:	:	Verweilzeit im Reaktorvolumen V_x .
φ	:	:	Kreislaufverhältnis.
φ_{min}	:	:	minimales Kreislaufverhältnis.
ψ	:	:	Vielfache der Umlaufzeit.
ω	:	:	Ablösefrequenz.
Ω	:	:	dimensionslose Ortskoordinate.

Herrn Prof.Dr.H.Hofmann verdanke ich die Anregung mich mit dem Gebiet des Kreislaufreaktors zu beschäftigen. Herrn Dr.Ing.U.Hoffmann danke ich sehr für die wertvollen Diskussionen und Ratschläge bei der Durchführung der Arbeit.

Meinem Dank gilt ferner Frau I.Deschermayer für die Hilfe bei der Ausführung der Messungen.

Ohne den großen Einsatz der Mitarbeiter der verschiedenen Werkstätten wäre der Aufbau der Apparatur nicht möglich gewesen.Stellvertretend seien hier für alle,deren Leiter genannt:Herr Fietsch,Herr Fink,Herr Scheler,Herr Schneider und Herr Ing.grad.Michaelis.

Alle Ergebnisse wurden in dankenswerter Weise von Frau P. Hollfelder in eine lesbare Form gebracht.

Lebenslauf

8.12.38 :Geboren in Göttingen.Sohn des Univ.-Prof.
Dr.Th.Ernst und seiner Ehefrau Erika geb.
Grimmel.

Ostern 1946-Ostern 1950 :Volksschule(Herbert-Schule)in Göttingen.

Ostern 1950-16.12.1950 :Oberrealschule(Felix Klein-Oberschule)
in Göttingen.

9.1.1951 - 19.7.1960 :Oberrealschule(Ohm-Oberrealschule)in
Erlangen.

13.7.1960 :Reifeprüfung

Wintersemester 1960 :Studium der Physik an der Universität
Erlangen-Nürnberg.

Sommersemester 1961 :Studium der Chemie an der Universität
Erlangen-Nürnberg.

11.11.1963 :Diplomchemiker-Vorprüfung

12. 1.1968 :Diplomchemiker-Hauptprüfung

15. 1.1968 :Mitarbeiter am Institut für Technische Chemie,
Lehrstuhl:Reaktionstechnik der Universität
Erlangen-Nürnberg.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990